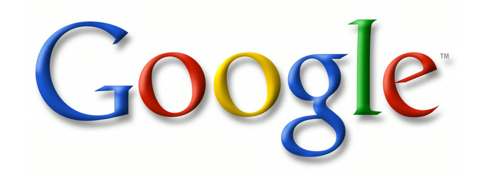
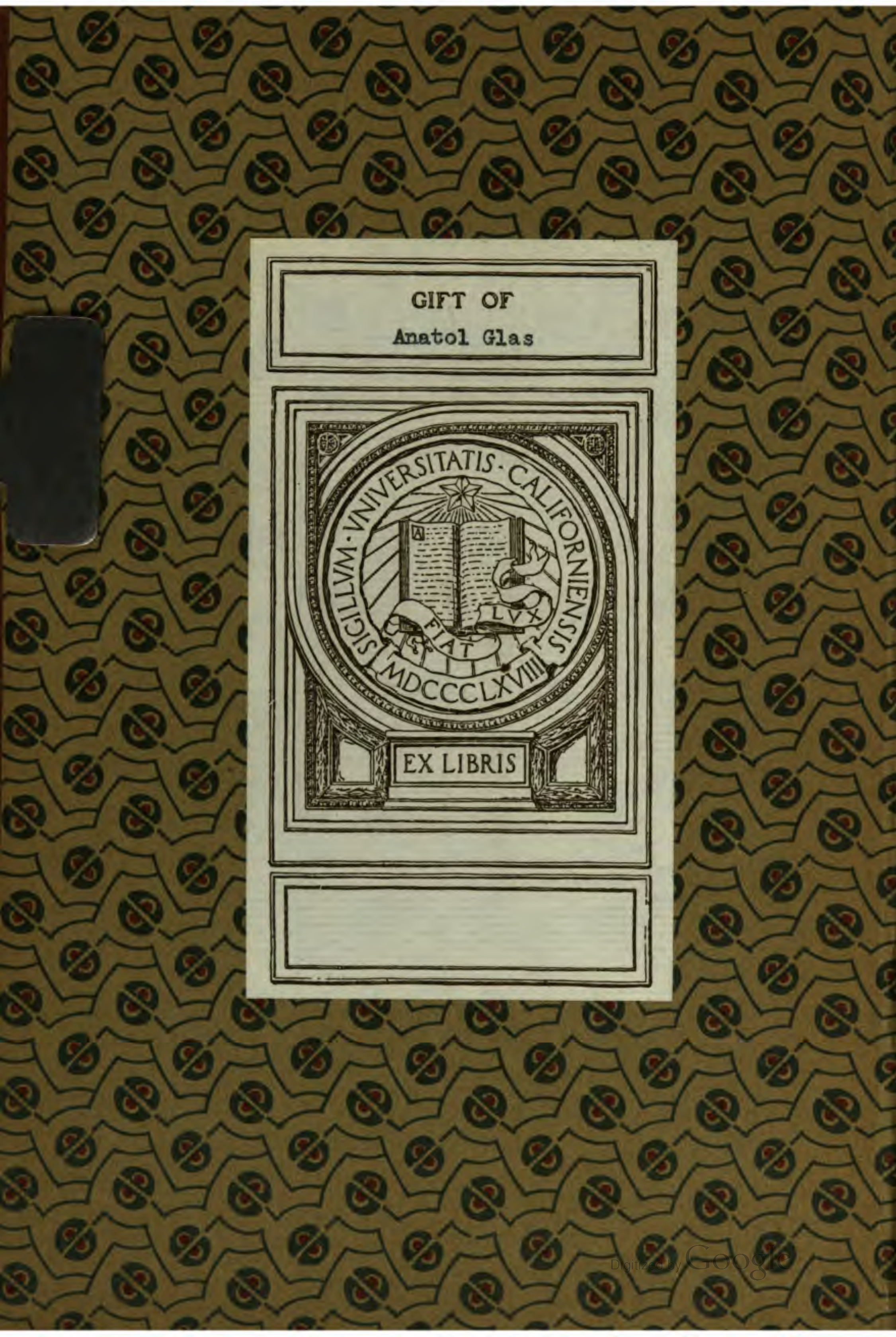


-Krug ▾ ▾ ▾

biierbuch




GIFT OF
Anatol Glas
SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
LVX
FIAT
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS



Bruno Kerl's
Probierbuch.

Kurzgefaßte Anleitung

zur

Untersuchung von Erzen und Hüttenprodukten.

Bearbeitet

von

Dr. Carl Krug,

Privatdozent an der Bergakademie zu Berlin.

Dritte Auflage.

Mit 71 Abbildungen.

Leipzig,

Arthur Felix,

1908.

ac

Vorwort zur dritten Auflage.

Nachdem die im Jahre 1894 erschienene Auflage von Bruno Kerl's Probierbuch vergriffen war, wurde ich von der Verlagsbuchhandlung mit der Herausgabe einer neuen Auflage betraut. Bei der Abfassung der vorliegenden Auflage war es mein Bestreben, unter Beibehaltung der bewährten Prinzipien der früheren Auflagen die in den letzten vierzehn Jahren als brauchbar erkannten Methoden aufzunehmen. Dabei war es nötig, von den trockenen Proben diejenigen, die wegen mangelnder Genauigkeit den heutigen Ansprüchen nicht mehr genügen, auszuschließen und durch bessere zu ersetzen. Besondere Berücksichtigung haben die elektrolytischen und maßanalytischen Methoden gefunden, die wegen ihrer großen Genauigkeit und besonders wegen ihrer schnellen Ausführbarkeit sich mehr und mehr in Hüttenlaboratorien einbürgern.

Berlin, im Juli 1908.

Carl Krug.

Inhaltsverzeichnis.

Allgemeiner Teil.

Spezieller Teil.

Blei.

Kupfer.

Seite

Silber.

Gold.

Platin.

Nickel und Kobalt.

Zink.

Kadmium.

Seite

Mangan.

Schwefel.

Allgemeiner Teil.

Zweck der Probierkunst[1]. Die Probierkunst (Dokimasie, von δοκιμάζειν, prüfen), ein Zweig der analytischen Chemie, bezweckt die quantitative Bestimmung der technisch nutzbaren Bestandteile der Erzeugnisse des Bergbau- und Hüttenbetriebes sowie auch die quantitative Prüfung mancher aus anderen Quellen stammender Natur- und Kunstprodukte (z. B. Münzen, Brennstoffe usw.) in möglichst kürzester Zeit. Während früher, um dem letzteren Erfordernis selbst bei beschränkten Kenntnissen des Ausführenden Rechnung zu tragen, zur Hervorbringung der chemischen Reaktionen, aber öfters nur auf Kosten der Genauigkeit des Proberesultates, der trockene Weg (trockene Probierkunst) gewählt wurde, so hat man neuerdings vielfach behufs Erzielung genauerer Resultate den nassen Weg (nasse Probierkunst auf gewichtsanalytischem, maßanalytischem oder volumetrischem und kolorimetrischem Wege) in den Bereich der Probierkunst gezogen, ohne jedoch den trockenen Weg, wo er bei hinreichender Genauigkeit rascher zum Ziele führt, oder wo denselben geeignete einfache nasse Proben nicht immer zu ersetzen vermögen (z. B. bei Blei-, Gold- und Silberproben), völlig entbehren zu können.

Zuweilen wird der trockene Weg mit dem nassen vereinigt (Blei-, Goldproben usw.). Mit großem Vorteil wird auch die elektrolytische Fällung von Metallen (Kupfer, Nickel, Kobalt u. a.) vorgenommen.

Die maßanalytischen Proben lassen sich meist, was bei viel Proben wichtig, in kürzerer Zeit ausführen als die übrigen, geben entweder sehr genaue oder doch für metallurgisch-technische

---

[1]) Geschichtliches in B. u. h. Ztg. 1888, S. 200. — Kerl, metallurgische Probierkunst. 2. Aufl. Leipzig 1882. — Ders., Fortschritte in der metallurg. Probierkunst. Leipzig 1887. — Ders., Eisenprobierkunst. Leipzig 1875. — Balling, Probierkunde. Braunschweig 1879. — Ders., Fortschritte im Probierwesen. Berlin 1887. — Clark, Notes of Assaying of Lead, Silver and Gold. Boston 1887. — Mitchel, A Manual of pract. Assaying. Edited by W. Crookes. 6. Edit. London 1888. — Kerl, Manual of Assaying. 2. Edit. Translated by W. Brannt and edited with extensive Additions by F. L. Garrison. Philadelphia 1889. — C. H. Aaron, Assaying in three Parts. 2. Edit. San Francisco 1889. — Hiorns, pract. Metallurgy and Assaying. 2. Edit. London 1892. — W. L. Brown, Manual of Assaying Gold, Copper and Lead Ores. 4. Edit. Chicago 1892. — A. Riche, l'Art de l'Essayeur. Paris 1888. — V. Eggertz, Probierbüchlein. Stockholm 1888 (B. u. h. Ztg. 1888, S. 91). — Ricketts, Notes on Assaying and Assay Schemes. New York 1876. — L. Campredon, Guide pratique du Chimiste Métallurgiste et de l'Essayeur. Paris, Baudry u. Co, 1898. — L. Weill, L'Or, propriétés physiques et chimiques, gisements, extraction, application. Paris, I. B. Ballière et fils, 1896. — C. u. J. J. Beringer, A Text-Book of Assaying. London, Charles Griffin u. Co., 1889. — H. Nissenson, Die Untersuchungsmethoden des Zinks unter besonderer Berücksichtigung der technisch wichtigen Zinkerze. Stuttgart, Ferdinand Enke, 1907. — O. Pufahl in Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 5. Aufl., 2. Band. Berlin, J. Springer. — H. Nissenson u. W. Pohl, Laboratoriumsbuch für den Metallhüttenchemiker. Halle a. S., W. Knapp, 1907.

Zwecke hinreichend genaue Resultate und sind weniger kostspielig, bedürfen jedoch größerer Übung und mehr chemischer Kenntnisse als die trockenen Proben und erfordern besondere, genau herzustellende Apparate.

Kolorimetrische Proben werden meist zur Ermittelung sehr geringer Mengen von Metallen angewandt, welche sich nach den anderen Methoden entweder gar nicht oder nur sehr umständlich bestimmen lassen, sind jedoch auch für metallreichere Substanzen ausgebildet (Kupfer).

Zu Voruntersuchungen bedient man sich häufig des Lötrohres.

Mechanische Probierarbeiten.

Probenehmen. Es ist Grundbedingung bei allem Probieren, daß die zur Probe angewandte kleine Menge Probiergut der durchschnittlichen Zusammensetzung des Haufwerkes usw. entspricht, von welchem sie genommen wurde, und können folgende Abweichungen beim Probenehmen vorkommen:

Nichtlegierungen (Erze, Leche, Speisen, Schlacken usw.).

Probenehmen mit Hand.

Substanzen in größeren Bruchstücken von gleichmäßigerer oder ungleichmäßigerer Zusammensetzung.

Gleichartige Bruchstücke (manche Eisenerze, Rammelsberger Blei- und Kupfererze usw.).

Haufenprobe. Entnahme von Stücken, ohne sie auszusuchen (wohl mit verbundenen Augen), von verschiedenen Stellen an der Peripherie des Haufwerkes mit Hand oder Schaufel und auch tiefer heraus nach dem Abräumen der durch die Atmosphäre getrockneten obersten Schicht, Zerkleinerung der gesammelten Masse, etwa 100 kg (in Freiberg bei Stufferzen 1/10 vom Haufwerk), unter Walzwerken, Pochwerken oder Steinbrechern (Fig. 1 und 2) oder mit Fäustel auf einer Eisenplatte bis zur Bohnengröße, Formierung eines quadratischen oder konischen Haufens, Vierteilen desselben, weitere Zerkleinerung des entnommenen Viertels, Formierung eines neuen zu teilenden Haufens daraus, mehrmalige Wiederholung der Zerkleinerung und Verjüngung zuletzt auf einer Eisenplatte mit Rand (Reduziertafel, Fig. 3), bis zuletzt 1/2—1 kg Probiergut zurückbleibt, welches durch ein Sieb mit 30 × 30 Maschen auf 1 qcm geht.

In den Vereinigten Staaten wird beim Abladen der Erze jede zehnte Schaufel, bei reichen die fünfte Schaufel entnommen, zwischen Steinbrechern zerkleinert, die Masse durchgeschaufelt und geviertelt, das Viertel mittels Reibers feingerieben, durch ein Sieb mit 70—80 Maschen auf den Linearzoll geschlagen, wieder geviertelt usw. Von Kupfererzen zieht man in Intervallen Proben aus dem Pochtroge oder nimmt immer die zehnte Schaufel voll oder wirft alles über eine Teilschaufel (*a* und *b*, Fig. 4).

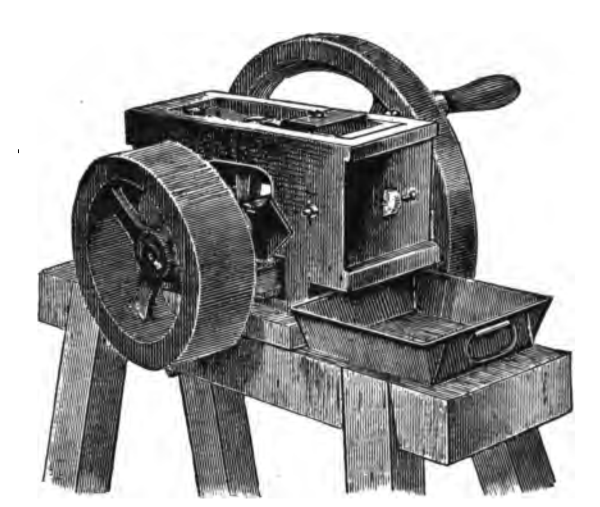


Fig. 1.

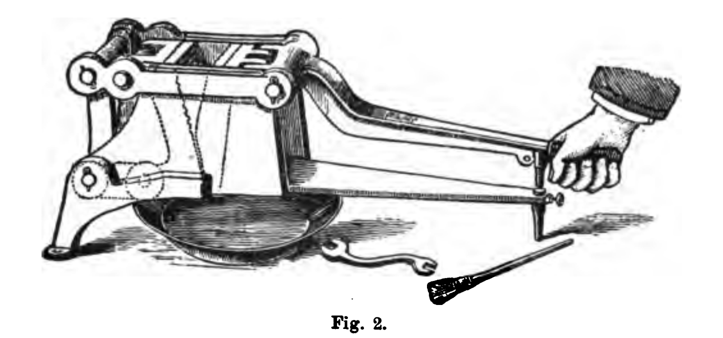


Fig. 2.

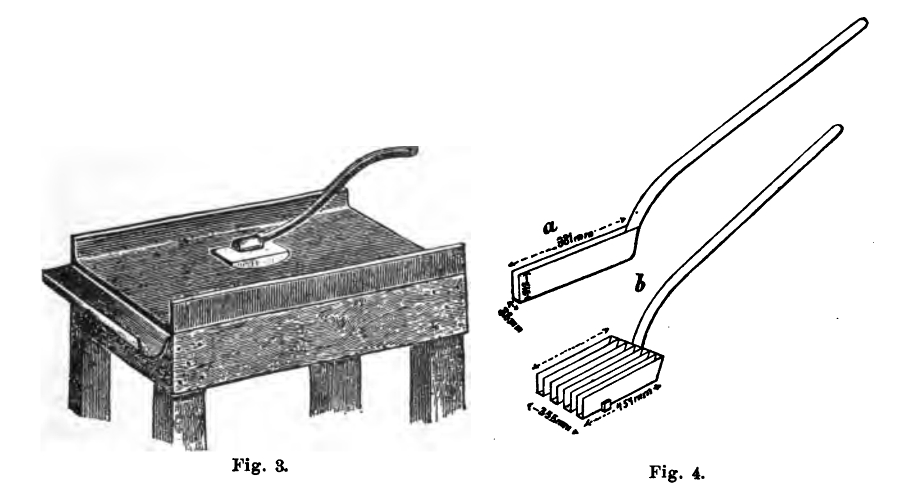


Fig. 3.

Fig. 4.

Wägeprobe. Entnahme von nicht besonders ausgesuchten Erzstücken beim Verwägen einer Post von jeder Abwage, Zerkleinerung und Verjüngung des Gesammelten. (Oberharzer Kupferkiese.)

Raspelprobe. Nicht pulverisierbare Brennstoffe werden mittels Raspel zerkleinert und eine Verjüngungsprobe damit vorgenommen.

Schlackenprobe. Entnahme eines Stückes Schlacke von jedem Abstiche oder Abwurf oder Abschlagen eines Stückes von jedem Schlackenkegel, Zerkleinern der Stücke von einer Schicht und Verjüngen der Masse in obiger Weise.

Auf einigen amerikanischen Werken werden die Bleischlacken mittels der Jollyschen Federwage untersucht.

Ungleichartige Bruchstücke (Gold- und Silbererze, viele Kupfererze, Steinkohlen mit Schiefer und Kies, Kupferschiefer usw.).

Kreuzungsprobe. Bei ungleicher und zu grober Korngröße Zerkleinerung des ganzen Haufwerks mittels Poch- oder Walzwerkes, Durchlassen des Zerkleinerten durch Rätter oder Zylindersiebe (Wallnußgröße bei weniger wertvollen, Haselnuß- bis Bohnengröße bei wertvollen Erzen usw.); Aufstürzen zu 30—40 cm hohen oblongen oder quadratischen Haufen, Herstellung sich kreuzender, etwa 20—30 cm breiter Gräben durch Herausschaufeln des Erzes bis auf die Sohle, Ausstechen von Probegut aus den zwischen den Gräben stehengebliebenen Karrees von oben bis unten, Formierung eines neuen, rechteckigen Haufens aus dem Ausgeschaufelten direkt oder nach weiterer Zerkleinerung zu etwa Hirsekorngröße und nach vorherigem Durchmengen, abermalige Kreuzung und Wiederholung einer solchen schließlich mit dem Probelöffel, immer nach vorheriger weiterer Zerkleinerung, schließlich zu Pulver. (Verfahren auf den großen Erzverkaufsplätzen in Swansea und Liverpool, für amerikanische Silbererze auf dem Oberharze und in Freiberg, für Mansfelder Kupferschiefer usw.)

Substanzen in Schlieg- oder Pulverform.

Probenahme beim Verwägen. Sorgfältiges Mengen der Schliege, welche bei reicherem Gehalt zweckmäßig derart durch ein Sieb mit zehn Maschen pro Zentimeter sich müssen schlagen lassen, daß nicht über 15 % Gröbe zurückbleibt, sonst aber röscher sein können; Verwägen der Schliege in Quantitäten von 50—100 kg, Entnehmen von drei Löffelproben aus verschiedenen Höhen von jeder Abwage in nebenstehende Holztröge, Vermengung der sämtlichen Proben von einem Posten und Verjüngung eines daraus formierten Haufens durch Vierteln oder durch die Kreuzungsprobe (Oberharz, Freiberg).

Probenahme von Krätzen der Goldschmiede (Schliff, Schmelztiegelscherben, Lumpen usw.): Brennen des Ganzen im Flammofen mit Flugstaubkammer zur Zerstörung des Organischen, Zerkleinern des Ganzen durch Pochen oder Mahlen, Sieben durch ein Sieb mit Maschen von Sandkorngröße (unter Millimeter), Ausziehen von Eisen aus

der Siebgröbe mittels eines Magneten, Zusammenschmelzen des Gröberückstandes mit Soda und Borax, Ausgießen zu einem Barren, Wägen desselben, Probenahme davon mittels Aushiebes oben und unten; Ausziehen des Eisens mittels Magnetes aus dem Siebfeinen, Verwägen desselben, Probenahme mittels Löffels oder Schaufel von jeder Abwage, Verjüngen des gemengten Probegutes durch Vierteln eines daraus formierten Haufens, Feinreiben und wiederholtes Sieben der verjüngten Probe, bis alles durch ein feines Sieb gegangen ist, Probieren, Zusammenrechnen des Metallgehaltes im Barren und in dem Siebfeinen. — Nach Fadés Verfahren: Einschmelzen metallischer Abfälle (Schnitzeln, Feilspäne) im Tiegel und Probieren des Barrens auf Gold und Silber; sonstige Krätzen (Tiegel, Abfälle vom Schleifen und Polieren der Waren, Kehricht usw.). Glühen im Flammofen, Zerkleinern unter einem Kollergang, Absieben gröberer Teile in einem Zylindersieb, Ausziehung des Eisens aus dem von Edelmetall gesonderten Siebgroben mittels Magneten und Einschmelzen, Mischen des Siebfeinen und Probieren auf Gold und Silber; Aufbereitung armer, Graphit und Ton enthaltender Gekrätze auf Setzmaschinen, Spitzkästen und Kehrherden.

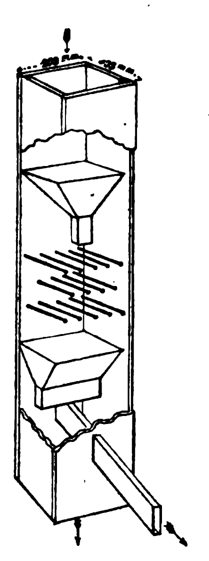


Fig. 5.

Probenahme vor dem Verwägen von Haufwerken. Einbohren eines mit Handhabe versehenen gestielten Hohlzylinders aus Blech, mit nach innen klappendem Ventile am unteren Ende, an verschiedenen Stellen bis auf den Boden des Haufwerks, Mengen der heraufgeholten Masse und Verjüngen derselben oder Emporschrauben des Schlieges mittels Schnecke in dem Hohlzylinder.

Substanzen in feurig-flüssigem Zustande. Zur Erlangung von Spanproben: Einhalten eines trockenen angewärmten Stecheisens in die flüssige Masse (Schlacke usw.), Abschlagen der erstarrten Späne, Zerkleinern, Mengen und Verjüngen, wobei aber durch das Eisen keine Zersetzung der geschmolzenen Substanz eintreten darf (z. B. mögliche Abscheidung von Blei aus Bleistein und Bleispeise).

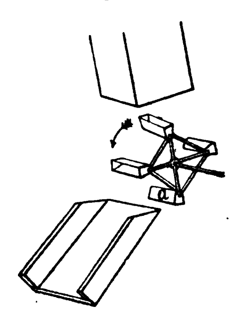


Fig. 6.

Automatisches Probenehmen. Zur Probenahme bei großen Erzmassen bedient man sich mechanischer Probenehmer, welche das Haufwerk in kleinere Partien zerlegen (Fig. 5, 6, 7 und 8).

Legierungen. Dieselben sind im flüssigen Zustande, namentlich nach dem Umrühren, homogen, zeigen aber nach dem Erstarren

an verschiedenen Stellen (Rand, Mitte, Oberfläche, Boden) meist verschiedene Zusammensetzung, was das richtige Probenehmen erschwert.

Goldbarren mit 900 Tausendstel Feingehalt sowie Silberkupferlegierungen mit 718—719 Tausendstel Silber ($Ag_3 Cu_4$) sind homogen. Bei höherem Feingehalt werden sie nach der Mitte hin reicher, z. B. bei 3 Ag und 1 Cu, am meisten bei 900 Tausendstel Feine, bei niedrigerem an den Seiten, z. B. bei 1 Ag und 2 Cu, auch bei 1 Ag und 1 Cu, und im Innern geringer als an der Oberfläche; auch sind an letzterer selbst die Gehalte an verschiedenen Stellen verschieden. Je dicker die Planschen, um so größer die Differenz, bis zu 10 Tausendstel. Bei dem für die deutsche Silberwarenindustrie besonders wichtigen Gehalt von 800 fein ist der Durchschnitt eines Barrens immer höher, als die Aushiebprobe ergibt, bis zu 3—4 Tausendstel Differenz. Münzzaine (lange dünne Platten von 833 Gehalt) ergaben bei Aushieben an den Kanten und in der Mitte der Fläche bzw. 830—831 und 835—836, während der berechnete Durchschnitt und die Tiegelprobe 833 ergaben. Bei Oberharzer Brandsilber hält die Unterprobe 3—4 Tausendstel Silber mehr als die Oberprobe, und ein Goldgehalt zieht sich mehr nach unten. Bei einem Taler und einem Fünfmarkstück ist die Mitte um 2 Tausendstel reicher als der Rand. Ein in der Neuyorker Münze probierter Barren enthielt in der oberen Partie 2,55 Unzen Gold und 190 Unzen Silber, mitten 3,58 Unzen Gold und der unterste Teil 3,28 Unzen Gold und 224 Unzen Silber. Bei Goldplatinbarren verhielt sich an der Außenseite Gold zu Platin wie 900 : 98 gegen 845 : 146 in der Mitte. Werkblei ist um so ungleichmäßiger, je größer der Ge-

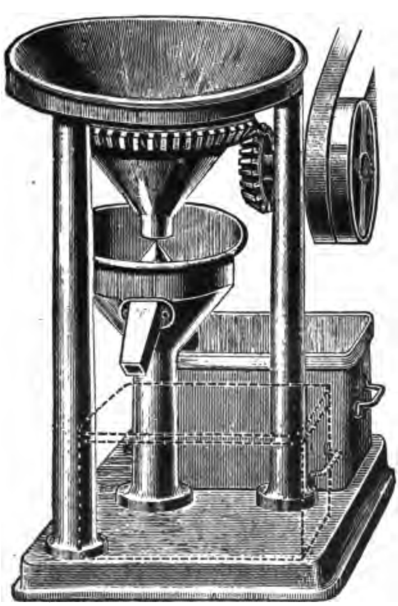


Fig. 7.



Fig. 8.

halt an Antimon, Arsen und Kupfer. Nach Schertel reichern sich vorzugsweise Cu, Bi, Fe, Ni und S oben an, Gold und Silber gehen mehr nach unten.

Barren- oder Aushiebprobe. Entnehmen von Probiergut (bei Silberbarren je 2,5 g, bei Goldbarren 1,5 g) mittels Hohlmeißels und Hammers oben und unten vom Barren von entgegengesetzten Enden (nach englischem Verfahren abschlagen der entgegengesetzten Kanten), Aushämmern oder Auswalzen der Proben, Zerschneiden der Bleche in Schnitzeln, Probieren der Ober- und Unterprobe für sich (Abwage je 0,5 oder 1 g) und Berechnen des Durchschnittes (Goldproben) oder Angabe des niedrigsten Gehaltes (zuweilen bei Silberproben).

Diese Probe eignet sich am besten für gleichmäßiger zusammengesetzte Legierungen, kommt aber auch für solche in Anwendung, bei denen Ober- und Unterprobe differieren. Aushiebproben eignen sich nicht für Werkblei, namentlich nicht, wenn die Probespäne zusammengeschmolzen werden, wobei sich Krätze bildet.

Bohrprobe. Durchbohren des Barrens usw. in der Mitte und am Rande, wobei im Vergleiche zur Aushiebprobe auch Material aus dem Innern erhalten wird; der Barren wird aber unansehnlich, die Bohrspäne lassen sich schwierig gleichmäßig mengen und werden besser unter Kohlenstaub eingeschmolzen (Werkblei, Schwarzkupfer, wobei man das Blei auf einer blanken Eisenplatte zu dünnen Streifen gießt, die man mit der Schere zerschneidet).

Zum Durchbohren dicker Stücke (z. B. Schwarzkupferblöcke) bedient man sich wohl einer mechanischen Vorrichtung in Gestalt eines einarmigen Hebels mit Gewicht an dem einen Ende und mit der Hand zu bewegendem Bohrer in der Mitte.

Auf amerikanischen Hütten hat sich für Werkblei als das zuverlässigste Verfahren ergeben, den Barren mittels eines Locheisens (Pfriemenbohrers) diagonal mehrmals, etwa viermal, zu durchbohren, jede der vier Proben für sich abzutreiben und aus den Resultaten das arithmetische Mittel zu nehmen.

Spanprobe. Wird ausgeführt, wie die S. 5 ausgeführte, z. B. für Garkupfer; bei der Zwick- oder Tupfprobe Eintauchen der blanken gekrümmten Spitze eines Eisenstabes oder einer Zange in das Metallbad und Abschlagen der erstarrten Kruste. Man nimmt beim Silberfeinbrennen wohl eine Zwickprobe von der Oberfläche des flüssigen und eine Aushiebprobe vom Unterteile des erstarrten Brandsilbers.

Ausschnitt- und Ausstoßproben. Ein durch die Mitte der Münzen ausgeschnittener Streifen ergibt nicht den richtigen Gehalt, da man zu wenig Randteil erhält. Zweckmäßiger schneidet man einen Quadranten aus, entfernt dessen an der Spitze und an der Peripherie befindliche Ecken und probirt diese, wo dann die Proben dem Rande und der Mitte der Platine entsprechen.

Schöpf- und Granulierprobe (Tiegelprobe), die den mittleren Durchschnittsgehalt am sichersten angebende Probe. Schmelzen

der Barren von Legierungen edler Metalle in einem Graphittiegel, Umrühren mit einem Eisen- oder Tonstabe, Heraufholen einer flüssigen Probe mittels kleinen Schöpflöffels von der Sohle des Tiegels und Ausgießen in dünnem Strahle in ein mit warmem Wasser gefülltes kupfernes Gefäß, welch ersteres durch einen Besen in langsam rotierende Bewegung versetzt wird, oder gleich Ausgießen durch einen Reiserbesen und sorgfältiges Trocknen der Granalien. Legierungen unedler Metalle (z. B. Werkblei) werden nach dem Einschmelzen unter Kohlenstaub wohl direkt auf eine Eisenplatte ausgegossen (S. 7). Bei silberhaltigem Gold ergab die Granulierprobe einen geringeren Gold- und einen höheren Silbergehalt als die Barrenprobe.

Für die Herstellung von Münzen nimmt man folgende Proben: Barrenprobe von den zu legierenden Metallen; Granalien- oder Tiegelprobe von der eingeschmolzenen Legierung; Stockprobe von Ausschnitten der fertigen Münzen; Cessalienprobe von den, z. B. innerhalb vier Wochen, erfolgenden zusammengeschmolzenen fehlerhaften, ausschüssigen Münzen.

Zurichten des Probiergutes. Die Zurichtung von Legierungen besteht in einem Ausplatten und Zerschneiden der dünnen Platten, oder es findet direkte Benutzung der Granalien statt. — Bei Nichtlegierungen können folgende Operationen erforderlich sein:

Bestimmung der Nässe (Näßprobe), Abwägen von Probiergut nach einem verjüngten Gewicht (Näßgewicht, z. B. in Freiberg 1 Zentner = 75 g) in so viel Zentnern oder Kilogrammen, als die betreffende Post wirkliche Zentner oder Kilogramme enthält; Erwärmen der Abwage in einer gestielten kupfernen oder eisernen Pfanne oder direkt in der abnehmbaren Wagschale auf einem Gestell über einem geheizten Ofen oder Kohlenbecken oder über dem Muffelofen oder im Sandbade unter Umrühren mit einem Spatel so lange, bis eine darüber gehaltene kalte Glas- oder Schiefertafel nicht mehr beschlägt, und zwei Wägungen übereinstimmen, ohne daß bei Schwefelverbindungen Geruch nach schwefliger Säure entsteht und bei Anwesenheit organischer Substanzen (Einhalten von Papier) deren Verkohlung eintritt. Bei erforderlichen ganz bestimmten höheren oder niedrigeren Temperaturen Anwendung der von unten erhitzten Freseniusschen Trockenscheibe *a* (Fig. 9) von Gußeisen (25 cm im Durchmesser, 4 cm dick und von unten durch eine Wärmequelle zu erhitzen; *b* Handhabe, 36 cm hoch; *c* Messingschälchen mit numeriertem Stiele; *d* Gehäuse mit Kupferfeile gefüllt zur Aufnahme des Thermometers *e*).

Feinreiben der getrockneten Masse unter tunlichster Vermeidung des Stäubens in einem bedeckten Mörser (Fig. 10 und 11) oder auf einer gußeisernen flachen Reibschale mit einem Reiber.

Sieben, seltener in Haar- als Messingdrahtsieben von verschiedener Maschenweite (z. B. bei weniger wertvollen Erzen mit 14—20 Löchern, bei wertvolleren mit 28—32 Löchern und mehr

pro Centimeter), wobei spröde Substanzen ohne Schwierigkeit durchs Sieb zu bringen sind, solche mit geschmeidigen Beimengungen aber einen ausgeplatteten Rückstand auf dem Siebe hinterlassen (z. B. Erze mit gediegen Silber und Kupfer, Geschmeidigglaserz, Bleikörner in Schlacken und Lechen, Gold und Silber enthaltende Krätzen usw.); dann entweder bei harter Gangart (Quarz) wiederholtes Aufreiben des Siebfeinen mit der Siebgröbe, bis alles durchs Sieb hindurchgegangen, oder bei weicher Gangart Wägen und Probieren des Rückstandes für sich auf einmal (z. B. silberreichen Rückstand) und des Sieb-

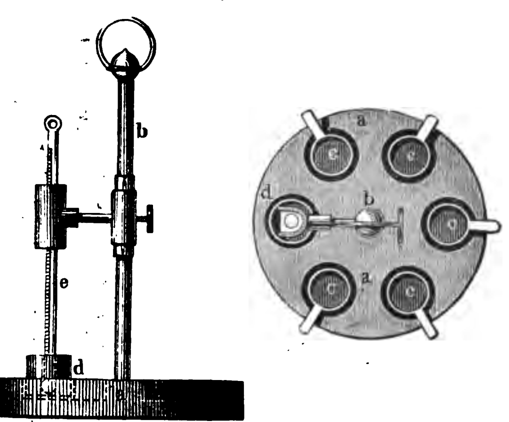
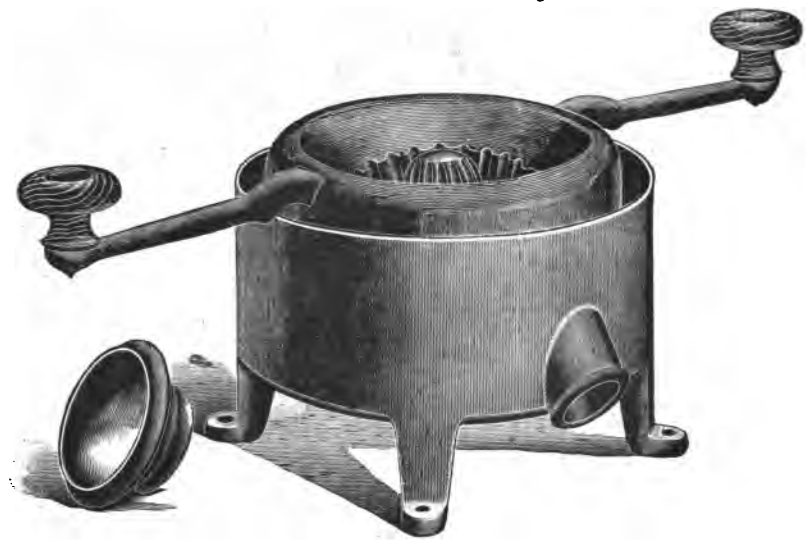


Fig. 9.


Fig. 10.

feinen für sich, nachdem dasselbe auf Glanzpapier gemengt und noch wiederholt durch ein grobes Sieb hindurchgelassen, dann Berechnung des Gesamtgehaltes. Verpacken des zum Probieren fertigen Materials in Holzbüchsen, Gläsern oder Leinwandsäckchen. Zur Aufnahme der Probemehle und Probeposten beim Einwägen zum

Probieren dienen wohl sogenannte Mehlscherben aus gewöhnlichem Ton von 80—100 mm äußerem Durchmesser unten, 100—120 mm oben und 40—45 mm Höhe (Ungarn).

Das Messingsiebgewebe befindet sich zweckmäßig in einem Gehäuse von verzinntem Eisenblech oder Messing, welches in eine



Fig. 11.

Trommel von gleichem Material paßt. In den Vereinigten Staaten verwendet man für Silbererze Siebe mit 70—80 Maschen auf den Linearzoll (29,2 mm). Für englische Kupferproben verwendet man Siebe mit 40—60 Maschen auf den Linearzoll.

Schlämmen zum Trennen spezifisch schwerer Substanzen von leichteren (gerösteter Zinnstein, Goldkies usw.) oder zur Erzielung

eines gleichmäßigen Korns (Smalteproben) durch Aufrühren der gehörig zerkleinten Masse in Wasser in einem Becherglase, Absetzenlassen und Abgießen der feinen Trübe; ferner durch Sichern in einem hölzernen Sichertroge (Fig. 12, 13) von 420—470 mm Länge, 160—210 mm Breite und 35—40 mm Tiefe oder auf einer muldenförmigen Schaufel von 400 mm Länge und gleicher Breite (kornische Zinnerzprobe). Zum Verwaschen von Golderzen dient in Amerika usw. eine hölzerne lackierte oder blecherne Schüssel (Batea, Fig. 14), welche auf der Hand rasch gedreht wird. Zuweilen Prüfung des Ausgeschlämmten nach physikalischen Kennzeichen mittels Lupe oder mittels des Lötrohrs (z. B. Silbererze vor der Ansiedeprobe zur Normierung des Bleizuschlages nach anwesenden fremden Schwefel-, Antimon- und Arsenmetallen).

Mechanische Trennung der Bestandteile nach dem spezifischen Gewicht. Zur Trennung metallischer Mineralien von erdigen Beimengungen dienen spezifisch schwerere Flüssigkeiten, z. B. Kaliumquecksilberjodid, borowolframsaures Kadmium, konzentrierte Schwefelsäure zur Trennung der Steinkohlen von Schiefer usw.

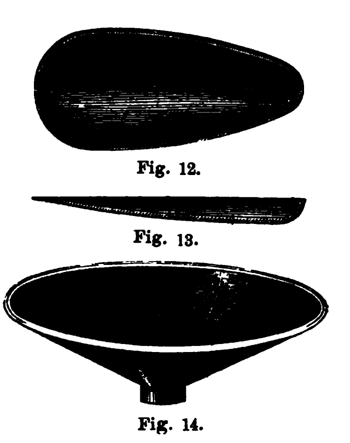


Fig. 12.

Fig. 13.

Fig. 14.

Ein- und Auswägen, Messen. Vor jeder Wägung Prüfung der Wage auf ihren Gleichgewichtszustand und Auftun der zu wägenden nicht warmen Substanz nicht unmittelbar auf die Wagschale, sondern auf geeignete kleinere Schälchen, Uhrgläser (hygroskopische Substanzen in verschlossenen Röhren); jedesmalige Arretierung der Wage beim Auf- und Abnehmen von Gewichten und rasches systematisches Wägen dadurch, daß man stets das nächst niedrigere Gewicht bis zur Herstellung des Gleichgewichtes auflegt; Umschalen behufs genauester Wägung; richtiges Wägen bei auch nicht im Gleichgewicht befindlicher Wage dadurch, daß man die abzuzwägende Substanz auf die eine Wagschale legt, auf die andere Tarierstoffe (Zinnfolie, Schrot, Kornblei usw.) bis zum Gleichgewicht, die Wage arretiert, die abgewogene Substanz fortnimmt und dafür Gewichte bis zum Gleichgewicht auflegt, welche dann das richtige Gewicht angeben.

Einwägen, und zwar **pulverförmigen Probiergutes.** Ausschütten desselben getrocknet auf Glanzpapier, Ausbreiten in spiralförmigen Windungen mit dem Probenlöffel, Zusammenziehen in radialen Streifen nach der Mitte, Herausnehmen von Masse mit dem Probenlöffel von unten nach oben aus dem Häufchen; Aufziehen der mit den Gewichten auf der linken Wagschale versehenen Wage und Ausschütten des Inhalts des Löffels bei leisem Klopfen an

dessen Stiel auf das Schälchen der anderen Wagschale bis zum Gleichgewicht, nachdem bei zu viel jedesmal unter Arretierung der Wage das Nötige wieder herausgenommen. — Abwägen größerer Mengen auf einem mit Kornblei oder Schrot tarierten Uhrglase, bei hygroskopischen Substanzen in 12—14 cm langen und 8—10 mm weiten zugekorkten Glasröhren, welche erst mit dem Inhalte, dann nach Ausschütten einer entsprechenden Probemenge wieder gewogen werden.

Legierungen. Herstellungen von Granalien oder kleiner Streifchen oder Splitterchen aus denselben, Ansammeln in einer Glas- oder Kupferschale und Transportierung derselben mit der Pinzette auf das Schälchen der rechten Wagschale, während die Gewichte auf der linken liegen.

Zuschläge. Das Wägen geschieht minder genau entweder direkt auf dem Schälchen der Wagschale, wenn dieses von der Substanz nicht angegriffen wird, sonst auf einem tarierten Uhrglase.

Auswägen der Könige usw. Aufsetzen des Königs mit der Pinzette auf das Schälchen der linken Wagschale und der Gewichte auf die rechte, indem beim Auflegen oder Abnehmen der Gewichte die Wage jedesmal arretiert werden muß.

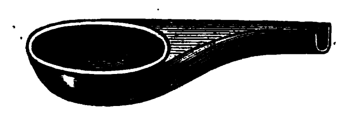


Fig. 15.

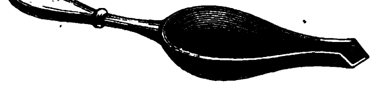


Fig. 16.

Messen der Zuschläge, z. B. bei silberfreiem Kornblei für die Ansiedeprobe in geeichten größeren, mit Nummern auf dem Stiele versehenen Probelöffeln oder in einer an der Seite mit einem Stöpsel geschlossenen Glasröhre, deren anderes Ende einen mit Skala versehenen Holzzylinder aufnimmt.

Beschicken des Probiergutes. Entweder direktes Einschütten des Probiergutes in das Probiergefäß (in Tuten mittels Blechtrichters oder Mengkapsel) ohne alle Zuschläge (z. B. beim Rösten) oder Versehen desselben mit Zuschlägen in der Weise, daß das Probiergut zu unterst in das Probiergefäß kommt, darauf der Reihe nach die einzelnen Zuschläge, ohne daß unter Zeitersparung umgerührt wird, wo dann weniger leicht ein Aufblähen der Massen beim Erhitzen stattfindet (Beschickungen mit einem Kohlengehalt, z. B. Bleiprobe mit Pottasche, Mehl und Eisen); das Probiergut zu den bereits im Probiergefäß enthaltenen Zuschlägen getan und alles umgerührt wird, wenn kein Aufblähen in der Hitze zu befürchten (z. B. Bleiprobe mit Pottasche, Ansiedeprobe) oder eine innige Berührung der Substanzen erforderlich ist (Zinnprobe).

Das Probiergut mit den Zuschlägen vor dem Eintun ins Probiergefäß in einer etwa 140 mm langen und 40 mm weiten kupfernen Mengkapsel (Fig. 15) mit einem Spatel gemengt und mittels

deren 20 mm weitem Schnabel unter Nachhilfe mit einem Borstenpinsel ins Gefäß getan oder zuvor in einer Reibschale von Stein (Porzellan, Serpentin, Achat) oder Metall (Stahl, Gußeisen, Messing) innig zusammengerieben wird, wenn es sich z. B. um eine kräftige chemische Reaktion handelt (z. B. Eisenproben, Zinnproben). — Offene kupferne Mengkapseln (Fig. 16) mit Stiel dienen zum Mengen der Beschickung oder zur Aufnahme der Beschickungsbestandteile hintereinander und zum Einschütten derselben in den im geheizten Windofen stehenden oder in einen sonst glühenden Tiegel (Bleiproben, englische Kupferprobe usw.).

Chemische Probierarbeiten.

Diese Arbeiten zerfallen in solche auf trockenem und nassem Wege und sind entweder Vorarbeiten (Rösten, Ansieden) oder Hauptarbeiten (Schmelzen usw.).

Arbeiten auf trockenem Wege. Dieselben werden entweder bei Temperaturen unter Schmelzhitze ausgeführt (Glühen, Brennen, Kalzinieren, Rösten), mit oder ohne Zutritt von Luft oder in Schmelzhitze (Schmelzen), oder es sollen durch Hitze flüchtige Substanzen ausgetrieben und ihre Dämpfe zu Flüssigkeiten (Destillation) oder zu festen Körpern (Sublimation) kondensiert werden.

Glühen, Brennen, Kalzinieren. Erhitzen ohne zu schmelzen: in einer neutralen Atmosphäre, zum Austreiben flüchtiger Substanzen (z. B. Wasser und Kohlensäure aus Eisenerzen und Galmei in Röst- oder Bleischerben), zum Verändern des Aggregatzustandes (z. B. Ausglühen von Gold- und Silberlegierungen vor dem Ausplatten, der Goldröllchen behufs des Sinterns usw.).

Bei Luftabschluß in bedeckten Tiegeln oder Tuten zur Zerlegung höherer Schwefel- und Arsenmetalle (Schwefel- und Arsenkies bei der trockenen Blendeprobe), zum Reduzieren (Glühen von Zinnstein mit Kohle) oder zum Arsenizieren oder Desarsenizieren (Nickel- und Kobaltprobe).

Bei Luftzutritt auf Röstscherben (Aschenbestimmung von Brennmaterialien, Verbrennen von Bitumen im Kupferschiefer Oxydation von Zementkupfer usw.).

Mit Reagentien zum Aufschließen von in Säuren unlöslichen Substanzen, z. B. Silikate mit dem vierfachen eines Gemenges von 13 Kaliumkarbonat und 10 wasserfreiem Natriumkarbonat, oder nach Hempel mit Bleioxyd, oder nach Stolba durch Glühen mit Natriumkarbonat, dann Zusatz von Kochsalz oder Mengen der Probe mit drei Teilen Fluornatrium, Bedecken mit zwölf Teilen Kaliumbikarbonat oder Kochsalz. Das Aufschließen geschieht in Platintiegeln oder bei Anwendung von Ätzalkalien oder Nitraten in Nickeltiegeln.

Im Platintiegel aufgeschlossene Substanzen entfernt daraus

de Koninck durch Einstecken einer Platindrahtspirale in die geschmolzene Masse, nach dem Erstarren derselben Aufhängen des Tiegels mittels eines die Drahtspirale fassenden Platindrahtes an dem Arm eines Stativs, so daß sich der Tiegelboden etwas über dem Stativring befindet; starkes kurzes Erhitzen des Tiegels, welcher dann auf das Dreieck herabfällt, während dessen Inhalt am Drahte hängen bleibt.

Rösten. Erhitzen von Schwefel-, Arsen- und Antimonmetallen bei Luftzutritt in solcher Temperatur, daß keine Schmelzung eintritt, wohl aber eine Oxydation stattfinden kann, bei welcher unter Verflüchtigung von schwefliger, arseniger, zuweilen auch antimoniger Säure Metalloxyde erzeugt werden sollen. Verfahren: Ausbreiten des pulverförmigen Probiergutes auf einem flachen, glatten, dünnwandigen Röstscherben (Fig. 17) von nicht sehr feuerfestem Tone von etwa 50—52 mm lichter Weite und 8—10 mm Tiefe — ausgestrichen mit Rötel, Kreide oder Braunstein und nötigenfalls seitlich mit einem dieser Stoffe gezeichnet — in der Weise, daß von der Mitte nach dem Rande hin mittels eines Spatels zur Vergrößerung der Oberfläche radiale Furchen hergestellt werden; Erhitzen des Scherbens in der Muffel des Muffelofens bei um so langsamer steigender Temperatur zum Glühen, je leichtschmelziger das Probiergut (Antimon- und Arsenmetalle sind meist leichtschmelziger als Schwefelmetalle, sehr leichtschmelzig Schwefelantimon, Bleisulfat und quecksilberhaltiges Fahlerz), wobei man bei offener Muffelmündung in diese eine niedrige, nach vorn sich fortsetzende Lage von sich berührenden Holzkohlenstückchen legt, welche in Glut geratend die Oxydationsluft erhitzen; Umdrehen des Scherbens von Zeit zu Zeit um 180°; Herausnehmen aus der Muffel, wenn das Glühen der Masse nachläßt und Beendigung der Oxydation, wenn die heiße Probe nicht mehr dampft, nicht mehr nach schwefliger oder arseniger Säure riecht, und der Metallglanz einer erdigen Beschaffenheit gewichen ist, widrigenfalls der Scherben nochmals bis zum Eintritte dieser Kennzeichen eingesetzt werden muß; Aufreiben des etwa ein wenig gesinterten Röstgutes im Scherben mit dem etwa 16 mm dicken eisernen Knopfe *b* eines mit Holzhandhabe versehenen Röstspatels (Fig. 18) von 195 mm Länge, nachdem die Masse mit dessen stählerner Schneide *a* vom Rande abgelöst worden; noch ein- oder mehrmaliges fortgesetztes Rösten bei jedesmaligem vorherigen Aufreiben; dann Mengen der Masse mit 1—2 Volumen Holzkohlenpulver oder 20—25 % Graphit, Glühendmachen des Scherbens in der Muffel, wobei die in der Oxydationsperiode gebildeten Sulfate, Antimoniate und Arseniate zu Schwefel-, Antimon- und Arsenmetallen unter Entweichen von flüchtigen Oxydationsprodukten reduziert werden (reduzierendes Rösten), welche erstere sich dann, nachdem aller Kohlenstoff



Fig. 17.

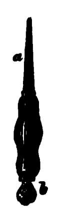


Fig. 18.

verbrannt ist (zu erkennen an der Art des Glühens), unter Verlust von schwefliger, arseniger und antimoniger Säure wieder in Oxyde umwandeln, denen sich aber stets neugebildete Sulfate, Antimoniate und Arseniate zugesellen, welche, wo es auf möglichst vollständige Röstung ankommt (z. B. bei Kupfererzen, weniger bei Bleierzen), nur durch noch 2—3mal wiederholtes Aufreiben des Probiergutes, Einmengen von Kohle und Glühen bis nach vollständig verbrannter Kohle entfernt werden können, wobei aber zuletzt immer noch geringe Mengen von Sulfaten zurückbleiben; Mengen des hinreichend erkalteten Röstgutes in einem eisernen Mörser mit 20 bis 60 % Ammoniumkarbonat, Bildung eines konischen Häufchens aus der Masse auf dem Röstscherben, Bedecken desselben mit einem leeren Röstscherben, und rasches Glühen, bis sich kein Ammoniakgeruch mehr zeigt, wo dann die letzten Anteile Schwefelsäure im Röstgute als Ammoniumsulfat verflüchtigt sind (Blei- und Wismutsulfat werden durch Ammoniumkarbonat nur unvollständig zerlegt); Herausnehmen, Erkaltenlassen und Aufreiben der Probe im Mörser. — Abänderungen: Bei strengflüssigen Erzen usw. (z. B. Kupferkies) Zusatz von Kohlenpulver oder Graphit zum rohen Röstgute behufs Abkürzung der Röstzeit; sehr langsames Erhitzen Dämpfe entlassender, leichtflüssiger Substanzen (z. B. quecksilberhaltiges Fahlerz); Steigerung der Rösttemperatur nicht mehr als nötig zur Verminderung der Metallverluste (z. B. an Silber und Gold), welche besonders bei Antimon, Arsen und Zink enthaltenden Erzen usw. entstehen.

Schmelzen. Versetzen des Probiergutes für sich (z. B. Werkblei beim Abtreiben) oder mit Zuschlägen in den flüssigen Zustand, wobei sich die erfolgenden Produkte (Metallkönig oder Regulus, Speise, Stein, Schlacke) nach dem spezifischen Gewicht übereinander absetzen und entweder nach dem Erkalten und Zerschlagen des Tonschmelzgefäßes getrennt (z. B. Blei- und Kupferproben in Tuten, Silber- und Goldproben in Tiegeln) oder in noch flüssigem Zustande in eiserne oder bronzene Ausgüsse ausgegossen werden, in denen alsdann die Trennung stattfindet (z. B. Bleiprobe im eisernen Tiegel, Ansiedeprobe); zuweilen Einziehen flüssiger oxydischer Substanzen unter Zurücklassung eines Metallkornes in die porösen Gefäßwände (z. B. Werkbleiabtreiben und Kupfergarmachen auf der Kapelle).

Nach dem Zwecke des Schmelzens unterscheidet man:

Oxydierendes Schmelzen, wobei als Oxydationsmittel auftreten können: der Sauerstoff der Luft und alsdann Erfordernis von offenen Gefäßen (Kapellen, Ansiede- und Röstscherben) im Muffelofen erhitzt (z. B. Abtreiben von Werkblei, Garmachen des Kupfers auf dem Scherben, Kobalt-, Nickelprobe); Sauerstoff abgebende Zuschläge, alsdann Zulässigkeit offener oder bedeckter Gefäße (Tiegel, Tuten) sowie der Muffel-, Wind- und Gebläseöfen (Salpeter bei der kornischen Kupferprobe und bei der Chromprobe, Bleioxyd bei Brennmaterial-, Silber- und Goldproben) oder beide zugleich (Ansiedeprobe, Garmachen von Schwarzkupfer auf dem Scherben).

Die erzeugten Oxyde werden seltener von dem porösen Schmelzgefäß (Kapelle) aufgenommen als für sich (Ansieden von silberarmem Blei) oder durch zugeschlagene Solvierungsmittel (Borax, Glas usw.) verschlackt.

Reduzierendes Schmelzen. Selten für sich allein ausgeführt mit Reduktionsmitteln (Kohle, Mehl, Kolophonium, Cyankalium usw.), als gleichzeitig mit Flußmitteln (Pottasche, Soda) zur besseren Ansammlung der reduzierten Metallteilchen (z. B. aus Bleiglätte, Weißbleierz) oder mit Reduktions-, Fluß- und Solvierungsmitteln (Borax, Glas, Phosphorsalz) und alsdann bei gleichzeitiger Anwendung einer gewissen niedrigen Temperatur, bei welcher sich ein Metalloxyd reduzieren soll, während schwerer reduzierbare Metalloxyde sich gleichzeitig mit anwesenden Erden verschlacken (z. B. Proben für geröstete Blei-, Kupfer- und Zinnerze). — Anwendung von Muffel-, Wind- und Gebläseöfen sowie geräumiger Schmelzgefäße (Tuten und Tiegel) wegen Aufblähens der Schmelzmassen durch Bildung von Kohlenoxydgas, welches sich oberhalb des Gefäßes entzündet (Flammen der Proben); Normierung der Schmelzzeit gewöhnlich vom Aufhören des Flammens an.

Solvierendes Schmelzen. Seltener für sich in Anwendung (Smalteprobe, Lechprobe), als in Verbindung mit einem oxydierenden oder reduzierenden Schmelzen.

Präzipitierendes Schmelzen. Zerlegung von Schwefelmetallen (Blei-, Wismut-, Antimonprobe) oder von Arsenmetallen (Probe für Blei- und wismuthaltige Nickel- und Kobalterze) durch Eisen, wobei durch passende Zuschläge entweder die Entschwefelung der Metalle begünstigt (Pottasche, Soda, schwarzer Fluß) oder auf die Verschlackung erdiger usw. Beimengungen hingewirkt wird (Borax, Glas, Alkalien).

Mischendes Schmelzen, zur Herstellung von Legierungen durch Zusammenschmelzen von Metallen (Gold und Silber bei der Quartation).

Umschmelzen, zur Hervorbringung einer anderen Gestalt des Probiergutes, z. B. bei der Granalienprobe.

Saigerschmelzen (Saigern). Ausschmelzen leichtschmelziger Stoffe aus strengflüssigeren (Schwefelantimonprobe).

Sublimieren und Destillieren. Erhitzen des Probiergutes für sich oder mit Zuschlägen in Tiegeln, Röhren oder Retorten zur Verflüchtigung von Substanzen und Kondensation der Dämpfe als Sublimate (Fliegenstein, Schwefelblumen, Realgar) oder Destillate (Quecksilber, Zink) in passenden Vorlagen.

Arbeiten auf nassem Wege. Dieselben können folgende sein für:

Gewichtsanalytische Proben.

Auflösen des Probiergutes in Säuren in mit einem Uhrglase bedeckten Porzellanschalen, Bechergläsern oder im Glaskolben, welcher stehend mit Trichter bedeckt angewandt oder

geneigt gelegt wird zur Verhütung eines Spritzens aus dem Halse heraus; Erhitzen des Gefäßes auf dem Sandbade oder Wasserbade, auf einer Eisenplatte über freiem Feuer oder auf einem Drahtgitter, bis vollständige Lösung erfolgt ist oder ein Erzspuren usw. nicht mehr zeigender Rückstand bleibt.

Abdampfen der Lösung in dem Glaskolben (schwedische Kupferprobe, Bleisulfatprobe) oder in der bedeckten Porzellanschale im Sandbade.

Fällung entweder der filtrierten oder nichtfiltrierten Lösung oder bei einer eingedampften trockenen Masse Befeuchten derselben mit wenig Säure, Aufkochen nach einiger Zeit mit Wasser, Filtrieren usw.

Filtrieren. Gewöhnliches Verfahren auf einem mit Papierfilter versehenen, nötigenfalls mit Uhrglas bedeckten Trichter mit 60° Wandneigung oder rascheres Filtrieren mit Wasserluftpumpe oder komprimierter Luft.

Das nach Finkeners Verfahren mit Salzsäure und Flußsäure ausgelaugte Filtrierpapier von Schleicher & Schüll in Düren und Max Dreverhoff in Dresden enthält als Filter von $5^1/_2$ cm Durchmesser nur 0,00004 g, von 15 cm Durchmesser 0,00025 g Asche.

Dekantieren. Abgießen der Flüssigkeit von Niederschlägen, die sich gut absetzen, unter wiederholtem Aufgießen von Wasser und Entlassen des festen Körpers durch Umkippen des mit Wasser gefüllten Dekantiergefäßes (z. B. aus geradwandigem Kolben) in ein anderes Gefäß (Tiegel, Schale usw.) behufs des Trocknens usw. (gefälltes Kupfer und Gold, durch Kochen mit Säure gereinigter Zinnstein) oder Abfiltrieren des Niederschlages und nötigenfalls auch des nach dem Abgießen der Dekantierwässer bleibenden Absatzes.

Trocknen der Niederschläge. Trocknen des Filters im mit Papier überdeckten Trichter im Luft- oder Wasserbade oder des aus dem Trichter genommenen zusammengeklappten Filters erst zwischen Fließpapier, dann im bedeckten Röstscherben im Muffelofen.

Glühen der Niederschläge. Erhitzen der Substanz, wenn solche nicht auf dem getrockneten Filter gewogen wird, mit dem Filter im bedeckten Röstscherben, dann nach abgehobenem Deckel, oder vorsichtiges Abnehmen des Niederschlages vom Filter, Verbrennen des letzteren im Röstscherben, Glühen des Rückstandes nebst Filterasche im Röstscherben im Muffelofen oder im Platin- oder Porzellantiegel.

Erkaltenlassen des Tiegels, der Schale usw. im Exsikkator, mit Phosphorsäureanhydrid, Ätzkali, Schwefelsäure oder Chlorkalzium versehen. Am stärksten ziehen erstere drei Reagentien Wasser an, weniger Chlorkalzium und Ätznatron.

Elektrolysieren[1]). Zur Ausführung elektrolytischer Arbeiten

---

[1]) H. Nissenson und Rust, Ztschr. analyt. Chemie 1893 S. 429. — H. Nissenson, Einrichtungen von elektrolytischen Laboratorien unter besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse für die Hüttenpraxis. 1903. Verlag von W. Knapp, Halle a. S. — A. Classen

bedarf es in erster Linie einer Stromquelle, welche der Anzahl der auszuführenden Arbeiten entsprechende Strommenge zu jeder Zeit mit möglichst konstanter Spannung auf möglichst lange Dauer zu liefern vermag.

Als Stromquellen finden Verwendung:

Primärelemente. Diese liefern infolge ihrer Zusammensetzung dadurch Strom, daß chemische Energie in elektrische umgesetzt wird. Am gebräuchlichsten sind Meidinger- und Bunsen-Elemente. Erstere geben nur einen sehr schwachen Strom, so daß die Abscheidung der Metalle nur langsam vor sich geht. Ihre elektromotorische Kraft beträgt etwa 1,1 Volt. Die letzteren geben anfangs einen stärkeren Strom, welcher aber bald bedeutend nachläßt. Außerdem sind sie wegen der Entwicklung schädlicher Gase für die Gesundheit nachteilig. Ihre elektromotorische Kraft beträgt anfangs ungefähr 1,8 Volt.

Thermosäulen. Die älteren Konstruktionen von Noë und Clamond sind durch die von Gülcher übertroffen worden. Sie sind für die Praxis nur in Verbindung mit Akkumulatoren verwendbar, da sie durch wiederholtes Anheizen und Abkühlen bald schadhaft werden. Die elektromotorische Kraft beträgt 4 Volt.

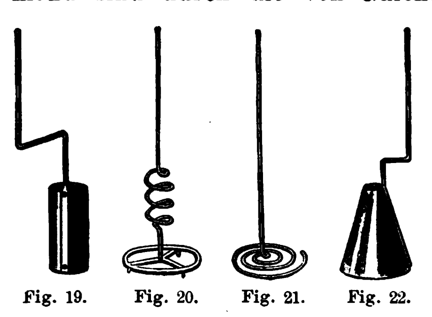


Fig. 19. Fig. 20. Fig. 21. Fig. 22.

Akkumulatoren. Diese bilden die beste Stromquelle für elektrolytische Arbeiten. Sie besitzen den Vorzug größter Konstanz. Die elektromotorische Kraft einer Zelle beträgt etwa 2 Volt.

Unentbehrlich sind zur Erzielung zuverlässiger Resultate Widerstände und Meßinstrumente (Ampèremeter und Voltmeter). Unzuverlässig und daher ungeeignet sind Glühlampenwiderstände und Stöpselkasten. Am meisten sind Drahtwiderstände zu empfehlen.

Als Unterlagen für das elektrolytisch auszuscheidende Metall wendet man an:

Platinkegel (Fig. 22), welche von etwa 20 g Gewicht mit dem negativen Pol (Kathode) verbunden werden, während mit dem positiven Pole (Anode) eine unten in einen Ring (Fig. 20 und 21) endigende Spirale in Verbindung steht. Bei geringeren Metallgehalten kommen auch kleine Platinzylinder, deren Kanten vor einander stoßen, zur Anwendung (Fig. 19).

Für jede Elektrode ist entweder ein besonderes Gestell vorhanden, oder man bedient sich zweckmäßiger eines Gestelles (Fig. 23), dessen Arm durch ein nichtleitendes Stück Hartgummi unterbrochen und in zwei Teile geteilt ist, deren einer die positive,

---

Quant. Analyse durch Elektrolyse. — B. Neumann, Die Elektrolyse als Hilfsmittel der analytischen Chemie. — A. Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie.

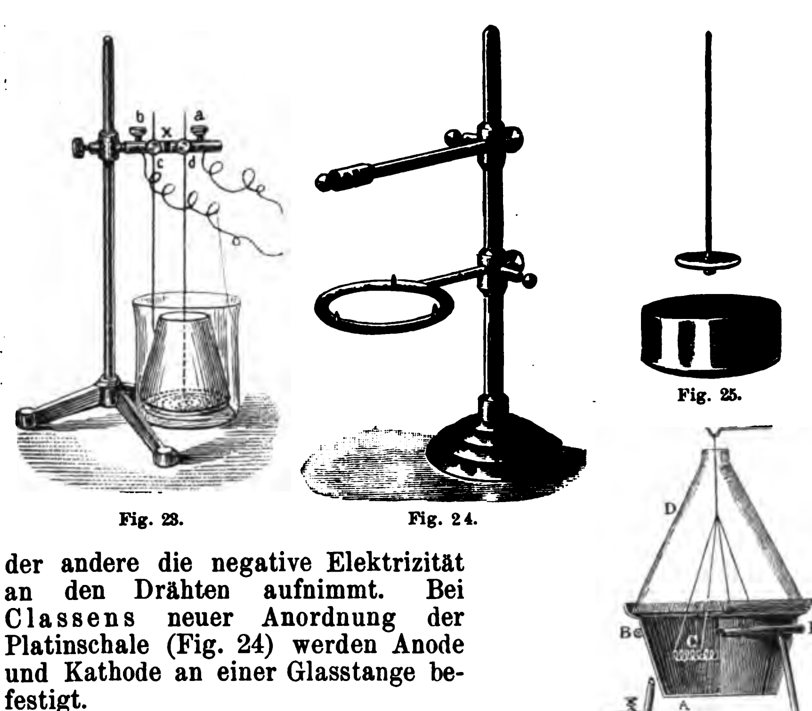


Fig. 23. Fig. 24. Fig. 25. Fig. 26.

der andere die negative Elektrizität an den Drähten aufnimmt. Bei Classens neuer Anordnung der Platinschale (Fig. 24) werden Anode und Kathode an einer Glasstange befestigt.

Platinschalen. Dieselben kommen namentlich für größere Mengen Flüssigkeit in Anwendung. (Fig. 25.)

Herpin setzt eine Platinschale *A* (Fig. 26) auf ein Metallgestell *B*, welches in leitende Verbindung mit dem negativen Pol gebracht wird, während die mit dem positiven Pol verbundene Spirale aus Platin *C* in die zu elektrolysierende Flüssigkeit eintaucht. Lenoir setzt zwei Schalen unter Belassung eines Zwischenraumes ineinander, bringt den Elektrolyten dazwischen und setzt die äußere Schale mit dem positiven, die innere mit dem negativen Pol in Verbindung. Classen benutzt als negative Elektrode eine Platinschale, als positive eine in die Flüssigkeit eintauchende Scheibe von durchlöchertem Platinblech. (Fig. 25.)

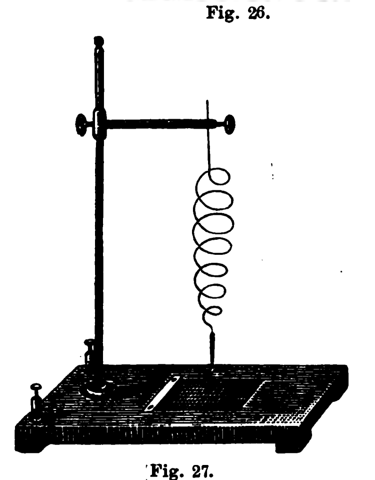


Fig. 27.

Platintiegel für geringere Flüssigkeitsmengen.

Bei Finkeners Apparat (Fig. 27) setzt man den die Flüssig-

keit enthaltenden, mit einer durchlochten zweiteiligen Glasplatte zu bedeckenden Platintiegel auf ein auf einem Brette befestigtes Platindrahtgewebe, welches durch seitliche Schraube mit dem negativen Poldraht verbunden ist, während das in die Flüssigkeit eintauchende, an einer Drahtspirale befestigte Platinblech mit dem positiven Pol verbunden ist.

Zur schnelleren Ausfällung der Metalle bedient man sich der Winklerschen Drahtnetzelektroden (Fig. 28), wodurch die Ausfällung in Bruchteilen einer Stunde ermöglicht wird. Beschleunigt wird die Ausfällung noch dadurch, daß die Lösungen bewegt werden[1]).

Rührelektrodenhalter nach Perlin (Fig. 29) und nach Berju (Fig. 30), bei dem der rotierende Elektrolyt durch einen Horizontalbrenner erwärmt werden kann. Frary hat

Fig. 28.

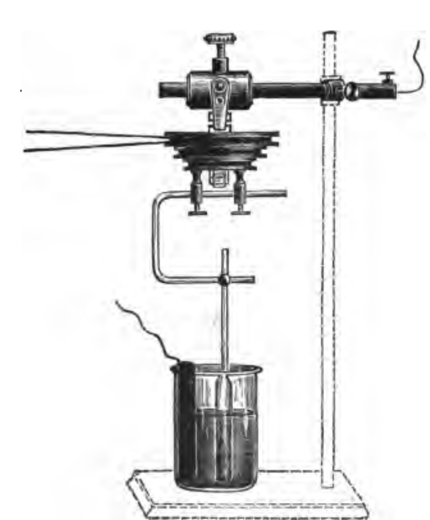


Fig. 29.

einen Apparat konstruiert, bei dem das Rühren ohne Elektromotor geschieht; die Flüssigkeit wird durch erzeugte magnetische Linien in Rotation versetzt. Der Apparat besitzt eine zylindrische Drahtnetzelektrode und kann Bechergläser von etwa 150 ccm Inhalt aufnehmen. Der Widerstand der Wicklung beträgt etwa zwei Ohm. (Fig. 31.)

Die Niederschläge auf der Elektrode werden meist ohne

---

[1]) Stähler, Chem. Ztg. 1906, 1203. — Foersters, Ztschr. angew. Ch. 1906, 19. 1842 u. 1889. — Fischer, Chem. Ztg. 1907, 25. – Shepherd, Journ physical. chemistry 1903, 7. 568. — Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. 1903, 25. 896. — Paweck, Elektrochem. Ztschr. 1903, 10. 243. — Amberg, D. chem. Ges.-Ber. 1903, 36. 2489. — Root, Journ. phys. chemistry 1903, 7. 434. — Ingham, Journ. Amer. chem. Soc. 1904, 26. 1269.

Unterbrechung des Stromes im Fällgefäße mit viel Wasser, dann außerhalb des Gefäßes mit Wasser und Alkohol wiederholt ausgewaschen und im Luftbade oder einer erhitzten Schale, ohne daß die Elektrode dieselbe berührt, getrocknet. Das Ende der Reaktion erkennt man entweder durch Herausnehmen einer Probe und Prüfung derselben mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium oder

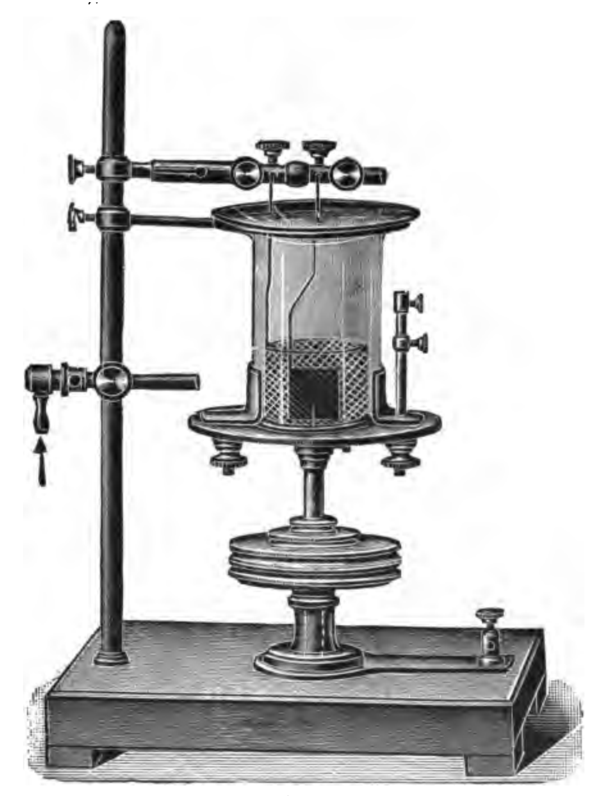


Fig. 30.

durch Wasserzusatz im Fällgefäße und Beobachtung, ob noch auf dem Platin Metall niedergeschlagen wird.

Volumetrische oder maßanalytische Proben.

Bestimmung einer in Lösung versetzten Substanz aus dem Volumen der Lösung eines anderen in Lösung befindlichen Körpers, welcher mit ersterem eine bestimmte Reaktion hervorbringt, und dessen Wirkungswert (Titer) für die Volumeinheit seiner Lösung (titrierte Flüssigkeit) bekannt ist, wo dann aus der

verbrauchten Menge der Normalflüssigkeit der gesuchte Gehalt durch Rechnung sich ergibt. Die Endreaktion, zuweilen nur durch eine Änderung einer noch besonders hinzugesetzten Substanz (Indikator) zu bemerken, kann sich kundgeben:

bei Sättigung einer Base oder Säure mit der Normallösung (Sättigungsanalysen) an eintretender Farbenänderung oder Entfärbung der an und für sich (Cyankalium-Kupferprobe) oder

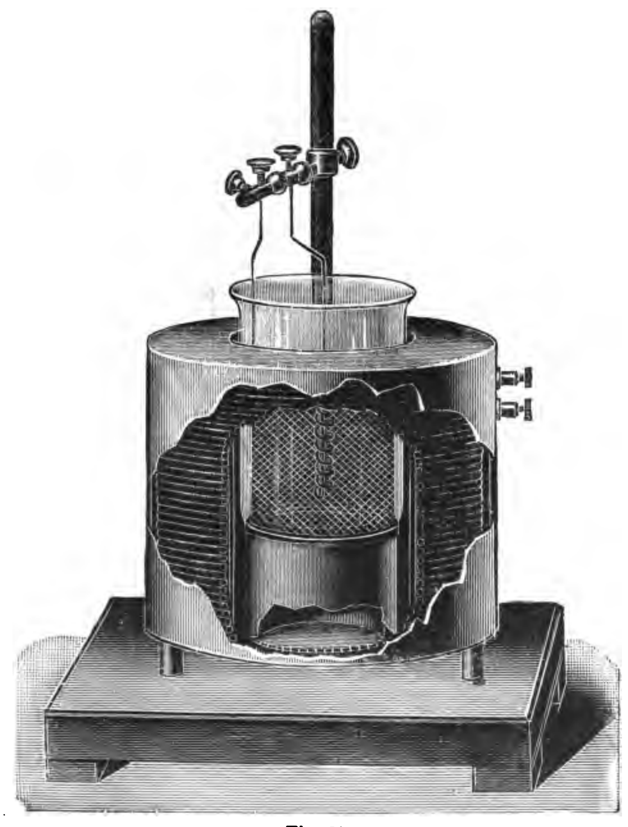


Fig. 31.

durch einen Indikator (Lackmus u. a.) gefärbten Lösung (Säuren, Alkalikarbonate);

bei Fällung (Fällungsanalysen) des zu bestimmenden Körpers mittels der Normallösung durch Aufhören der Fällung (Gay-Lussacsche Silberprobe) oder Veränderung eines hinzugefügten Indikators (Schaffnersche Zinkprobe, Volhards Rhodanammoniumprobe, zuweilen durch Tupfproben (Zusammenbringen eines Tröpfchens Probe- und Indikatorflüssigkeit mittels

Glasstabes auf einer Porzellanplatte oder nebeneinander auf Filtrierpapier, so daß die Ränder ineinanderfließen, oder Herabfließenlassen eines Tropfens Probeflüssigkeit über ein mit Indikatorsubstanz versehenes Papier usw.);

bei Oxydation oder Reduktion des zu ermittelnden Körpers (Oxydations- und Reduktionsanalysen) mittels der Normalflüssigkeit durch Auftreten oder Verschwinden gewisser Farben ohne zugesetzten Indikator (Chamäleonproben) oder mit solchem (Stärke bei Kupferproben, Braunsteinproben usw.).

Die vorkommenden Operationen können sein:

Lösen, die Versetzung der Probesubstanz in löslichen Zustand;

die Herstellung der Titerflüssigkeit (Titerstellung), und zwar

durch Auflösen einer gewogenen Menge eines festen reinen Körpers und Verdünnen der Lösung auf ein bestimmtes Volum, so daß sich unmittelbar der Wirkungswert einer Volumeinheit der Lösung ergibt, und zwar nennt man die Flüssigkeiten Normallösungen, wenn man so viel Gramm der Substanz zu 1 l aufgelöst hat, daß dieselben dem Atomgewicht des Körpers gleichen, und Zehntelnormallösungen, wenn die einem Zehntelatomgewicht entsprechende Substanz zur Lösung genommen ist;

durch Auflösen einer ungewogenen Menge des festen Körpers zu einer entsprechend verdünnten empyrischen Lösung, deren Wirkungswert dadurch bestimmt wird, daß man dieselbe auf ein abgemessenes Volum einer Lösung mit bekannter Menge des zu ermittelnden Körpers bis zum Eintritt des Reaktionsendes wirken läßt und aus dem verbrauchten Volum der empyrischen Lösung deren Titer findet.

Veränderliche titrierte Flüssigkeiten müssen von Zeit zu Zeit auf ihren Gehalt geprüft werden. Nach Borntraeger macht Salizylsäure Stärkelösung, Lösungen von Natriumhyposulfit und Weinstein haltbar.

Selbst bei bedeutender Verdünnung der Titrierflüssigkeiten führt deren Ausdehnung zu Ungenauigkeiten.

Das Abmessen und Titrieren der Probeflüssigkeit. Man bedarf

zum Abmessen: Meßkolben, bis zu einer Marke am Halse in 1, $^1/_2$, $^1/_4$ l und weniger (200, 100 ccm usw.) eingeteilt; Mischzylinder mit Stöpsel von 1 und 2 l Inhalt in Kubikzentimeter eingeteilt, um Abmessungen oder Verdünnungen oder eine Mischung von Flüssigkeiten in bestimmten Verhältnissen vorzunehmen; Pipetten, und zwar Meßpipetten, in ganze und Zehntelkubikzentimeter geteilt, oder Vollpipetten, bis zu einer Marke eine gewisse Anzahl Kubikzentimeter enthaltend, zur Überführung von bestimmten Mengen Probeflüssigkeit in ein Becherglas, einen Kolben usw., wobei das untere Ende der Pipette entweder an die Gefäßwand gehalten wird, z. B. bei der Pipette für die

Zehntellösungen der Gay-Lussac-Silberprobe, oder frei ist, wie bei der Gay-Lussacschen Probe die Hauptpipette. — Stohmanns Heberpipette zur Entnahme klarer Flüssigkeiten über Niederschlägen weg oder giftiger, übelriechender usw. Flüssigkeiten;

beim Titrieren: Büretten zum Abmessen der verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter titrierter Flüssigkeit, welche bis zum Eintritt der Endreaktion daraus in das abgemessene Volum Probeflüssigkeit entlassen ist. Zweckmäßiges Einklemmen zweier Büretten in ein Stativ zum Abmessen der Probe- und Normallösungen. Für alle Zwecke geeignet ist die Glashahnbürette. Die einfachere Mohrsche Quetschhahnbürette mit Kautschukquetschhahn ist unbrauchbar, wenn das Gummi als organischer Körper zersetzend auf die titrierte Flüssigkeit (z. B. Chamäleon) wirkt. Mueckes Bürette hatte eine weiß belegte Rückwand mit einem schmalen, dunkel gefärbten Streifen in der Mitte zur genauen Ablesung des Meniskus.

Kolorimetrische Proben.

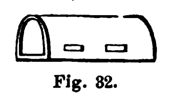
Dieselben beruhen darauf, daß gleiche Volumina gleich stark gefärbter Lösungen auch gleiche Mengen färbender Substanz enthalten; durch Vergleichung gleich stark gefärbter Flüssigkeiten unter Berücksichtigung des Volumens schließt man auf den Gehalt an dem zu bestimmenden färbenden Körper. Es kommen hierbei ähnliche Operationen vor wie bei gewichtsanalytischen Proben: Lösen, Fällen usw., außerdem Vergleichung der gefärbten Probeflüssigkeiten mit Musterflüssigkeiten in Röhren oder oblongen Gläsern von bestimmten Querdimensionen; Abmessen der Lösungen in kalibrierten Zylindern oder Porzellanmensuren usw.

Probieröfen.

Allgemeines. Die Auswahl eines Probierofens wird hauptsächlich bedingt durch die Höhe der zu erzielenden Temperatur, und ob man darin eine oxydierende oder reduzierende Wirkung oder nur ein Glühen, Schmelzen, Sublimieren oder Destillieren herbeiführen will, und unterscheidet man in dieser Hinsicht Muffel-, Zug- oder Wind-, Gebläse-, Sublimier- und Destillieröfen, deren Konstruktion hauptsächlich durch das zu Gebote stehende Brennmaterial (festes, flammendes oder glühendes, Leuchtgas, Benzindämpfe) variiert wird. Von Borchers ist die Anwendung des elektrischen Stromes für trockene metallurgische Proben empfohlen. Über die Anordnung der Öfen und die Einrichtung von Probierlaboratorien s. Kerls Metallurgische Probierkunst S. 69.

Muffelöfen. Dieselben enthalten als Hauptteil eine feuerfeste

tönerne, seltener eine eiserne Muffel (Fig 32), vorn offen, hinten geschlossen, der halbzylindrische Körper meist mit seitlichen Zuglöchern versehen, entweder fest mit Boden (Muffelblatt) verbunden oder lose darauf stehend von außen durch Glühe- oder Flammenfeuer erhitzt und das Probiergut in Gefäßen aufnehmend. Diese Öfen sind für Oxydationsprozesse (Rösten, Werkbleiabtreiben, Kupfergarmachen usw. unbedingt erforderlich, eignen sich aber auch für Operationen, bei denen es nur auf Wärmeerzeugung ankommt (Glühen, reduzierendes und solvierendes Schmelzen usw.), insofern nur Temperaturen verlangt werden, welche nicht viel über den Schmelzpunkt von Gold und Kupfer (etwa 1200°) hinausgehen, nützen jedoch in letzterem Falle das Brennmaterial weniger vollständig aus und sind lästiger zu bedienen als Wind- und Gebläseöfen, bei welchen die Probiergefäße direkt in dem glühenden Brennmaterial stehen oder mit dessen Flamme in Berührung kommen. Probiergefäße ohne Fuß (Röst- und Ansiedescherben, Bleischerben, Kapellen) lassen die Hitze in Muffelöfen rascher zum Probiergut gelangen als solche mit Fuß (Blei- und Kupfertuten). Die Öfen sind entweder fest gemauert (z. B. größere Steinkohlenmuffelöfen) oder transportabel, indem die Muffel von Tonplatten oder einem mit feuerfester Masse ausgekleideten Eisenmantel umgeben ist (Münzöfen). Die Arbeiten bei Muffelöfen bestehen hauptsächlich im Anheizen derselben, Leitung der Temperatur (stärkeres oder schwächeres Feuern, Regulierung des Luftzutrittes, Öffnen oder Schließen der Muffelmündung mit Kohlen usw.), in regelmäßigem Schüren (wobei man das Brennmaterial hauptsächlich vorn auf dem Roste anhäuft und hinten nur eine dünne Brennmateriallage gibt), öfterem Lüften des Rostes (wobei durchfallende Asche zweckmäßig in einen im Aschenfalle befindlichen Wagen gelangt, wie in der Berliner Bergakademie), Reparaturen (Auskleiden schadhaft gewordener Ofenwände, Verstreichen von Ritzen im Muffelblatt mit Ton, Reinigen oder Austonen des unrein gewordenen Muffelblattes mittels Kratze und aufgestreuten Pulvers von Ton, Kapellenasche, Kreide, gestoßenen Probierscherben usw.), Ein- und Austragen der Probiergefäße, Reinigen des Ofens nach beendigter Arbeit durch Ausziehen noch glühender Schlacken vom Roste und Offenlassen der Schürtür u. a.


Fig. 32.

Je nach der Befeuerungsart lassen sich unterscheiden:

Öfen für festes, flammendes Brennmaterial. Dieselben, gewöhnlich für Steinkohlenfeuerung mit Rost bei größeren Dimensionen der Muffel angewandt, lassen eine bessere Regulierung der Hitze zu, als mit Glühfeuer geheizte Öfen, erfordern aber mehr Aufmerksamkeit in der Bedienung. Das Schüren geschieht entweder an der Vorderseite (Plattners Ofen) oder an der Hinterseite (Schemnitz, Přibram), bei welch' letzterer Einrichtung sich zwar der Arbeits- vom Schürraume abschließen läßt und der vor dem Ofen Arbeitende weniger von der Hitze auszustehen hat, aber

letzterer, wenn es die Probe erfordert, nicht selbst momentan feuern kann.

Plattners Steinkohlenmuffelofen mit Schüröffnung an der Vorderseite (Fig. 33). *a* tönerne Muffel, 36,6 cm lang, 17,6 cm hoch und 34,2 cm weit mit 2,4 cm Ansteigen, auf dem Tragsteine *b* und 3 Füßen *c* ruhend; *d* Gewölbe bei 4,9 cm Zwischenraum zwischen diesem und den Ofenwänden von der Muffel. *e* Esse, 14,7 cm weit, 3—4 m hoch. *f* Muffelmündung, 12 cm weit und 14,6 cm hoch, durch einen mittels eines Griffes (oder eines Tonpfropfens in einer Mittelöffnung) zu fassenden Vorsetzstein *g* verschließbar. *h* Vorsetzstein für einen Schlitz (zum Anwärmen von Blechen usw.) über der Muffel, meist aber fehlend. *i* Rost, 26,8 cm breit und 51,4 cm lang, 28,1 cm unter der Muffel. *k* Schürloch, 22 cm hoch und 26,8 cm weit. *l* Schürlochstür. *m* Aschenfall, hinten 76,8 cm hoch und 26,8 cm weit. *n* ins Freie mündender Kanal von 22 cm Weite zur Luftzuführung unter den Rost durch den 9,8 cm weiten Zug *o* und *p* mit Schieber *q*. *r* Aschenfalltür, 26,8 cm breit und 34,2 cm hoch. — Steinkohlenmuffelofen mit Schüröffnung an der Hinterseite (Fig. 34 und 35). *a* Muffel auf den Tragsteinen *c* und *c'* ruhend. *b* Muffelmündung. *d* Vor-

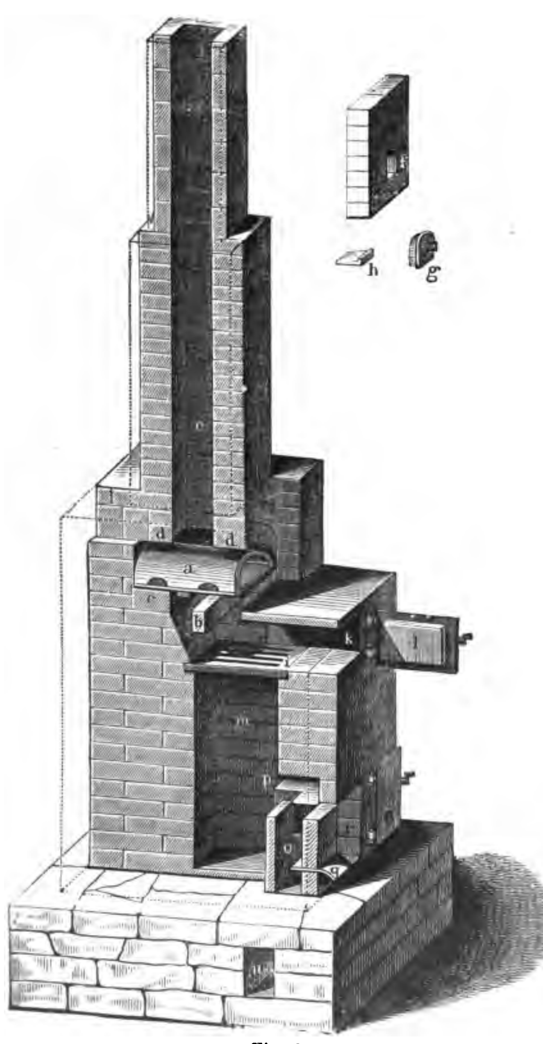


Fig. 33.

wand. *e* Rost. *f* Schürlochstür. *f'* Feuerungsraum. *g* feuerfestes Futter. *h i* Luft aus dem Freien unter den Rost führender Kanal. *k* Register. *l* Aschenfalltür. *l'* Aschenfall. *m* die Muffel umgebender Flammenraum. *m'* Schlot (zweckmäßig näher nach *d* hin zu legen), mit Register *n n'*, mit Hebel *o* zu stellen. *p* Schornsteinmauerwerk mit Zügen *r* zur Abführung des aus der Muffelmündung tretenden Rauches. *q* Verankerung. — Der Ofen der Pueblowerke in Colorado hat ebenfalls die Schüröffnung an der Hinterseite. — W a r i n g s Muffelofen hat zwei Muffeln übereinander. — Bei einem belgischen Muffelofen liegt die Feuerung seitwärts unter

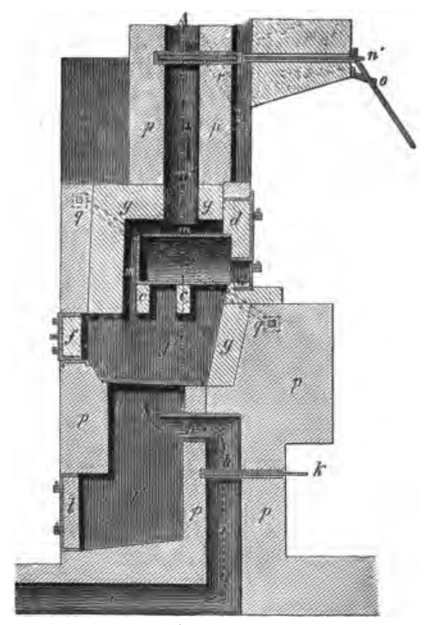
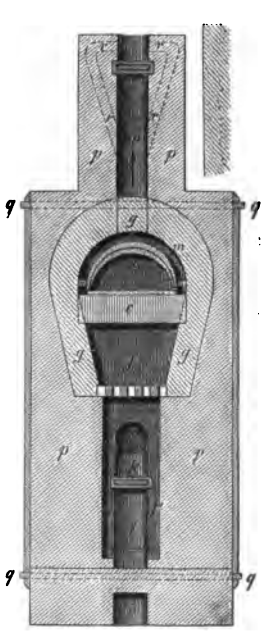



Fig. 34.


Fig. 35.

der Muffel, die Flamme umgibt letztere in Zügen und entweicht nach unten in den Schornstein.

Ofen für festes, verkohltes Brennmaterial (Holzkohlen, Kokse). Kokse verlangen meist einen Rost unterhalb der Muffel und starken Zug, weniger die Holzkohlen, aber häufig ist auch für letztere ein Rost der gleichmäßigeren Luftzuführung wegen vorhanden. Die Koksasche ist schwieriger auszuräumen und greift die Wände mehr an als Holzasche. Derartige Öfen werden sowohl in kleineren Dimensionen (M ü n z ö f e n für Gold- und Silberproben) zur besseren Regulierung der Hitze als auch in größeren in Anwendung gebracht (z. B. S c h e m n i t z e r Öfen mit Holzkohlenbefeuerung von hinten oder durch zwei seitliche Kanäle, W e e r e n s Koksofen).

Münzöfen für Holzkohlenfeuerung (Fig. 36). *b* Tonmuffel von 14 cm Länge, 7,5 cm Höhe, 9 cm Breite und 8 mm Wandstärke, auf zwei Traillen ruhend, welche durch Öffnungen des Eisenmantels, innen 15—20 mm dick mit feuerfestem, an Federn anhaftendem Ton ausgekleidet, hindurchgehen und an der Vorderseite ein Eisenblech vor der Muffelmündung tragen. *c* Ofenmündung zum Einwerfen der Kohlen und zum Austreten der Verbrennungsprodukte in einen Rauchfang oder Blechschornstein. Muffelmündung und Luftzüge über und unter derselben sind durch Schieber oder Klappen zu schließen. *a* Kapelle.

Weerens Koksmuffelofen der Berliner technischen Hochschule (Fig. 37, 38 und 39). *A* großer und *B* kleiner Ofen mit Feuerungsraum *a*, aus welchem die heißen Verbrennungsprodukte nach Umspielung der Muffel *b* durch eine Öffnung *c* im Muffelgewölbe aufsteigen, das Muffelgewölbe von außen in dem Zwischenraum *d* erhitzen und durch Öffnungen *e* des äußeren Gewölbes *f* in den Raum *g* und von da in die Esse *h* ziehen.

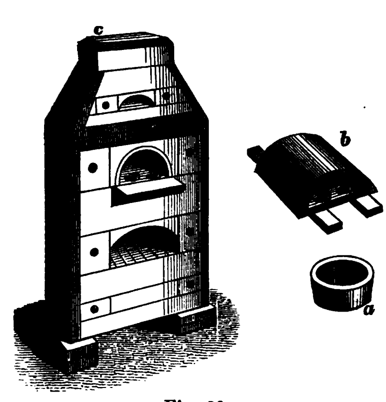


Fig. 36.

Öfen für Leuchtgasfeuerung. Gestatten bei reinlicher Arbeit eine sichere Regulierung der Temperatur; die Einführung des Gasgemisches geschieht aus Brennern entweder an der Hinterwand (Perrots Ofen) oder besser, zur gleichmäßigen Verteilung der Hitze, von unten, indem unter einem Schlitze im Boden mehrere Brenner nebeneinander stehen (Ofen von Lenoir und Forster in Wien, Öfen von Wiesnegg, Fletsher u. a.) oder gebogene Brennerröhren kreisförmig unter dem Ofen aufgestellt sind (Öfen der Société genevoise pour la construction d'instruments de physique à Genève) oder zu dem von unten durch ein Rohr zuströmenden Gase durch eine Reibervorrichtung an demselben Luft zugeführt wird (Ofen von Issem).

Billiger als solche Gasöfen sollen die mit Dämpfen von rohem Petroleum und Teeröl gespeisten Öfen von Andouin-Deville in Paris arbeiten, bei welchen auf mit Rinnen versehene schräg gestellte Roststäbe die Flüssigkeit aus Trichtern fließt, sich beim Auftreten auf den heißen Rost in Dampf verwandelt, und dieser verbrennt.

Perrots Gasmuffelofen (Fig. 40). *a* Tonmuffel mit feuerfestem Mantel und Vorsetzer *b*. *e f g* Ofenwände aus Blech mit feuerfestem Futter. *A* Brenner mit Abteilung *p*, in welche Leuchtgas bei *o* aus der mit Manometer *v* versehenen Röhre *u* tritt und durch

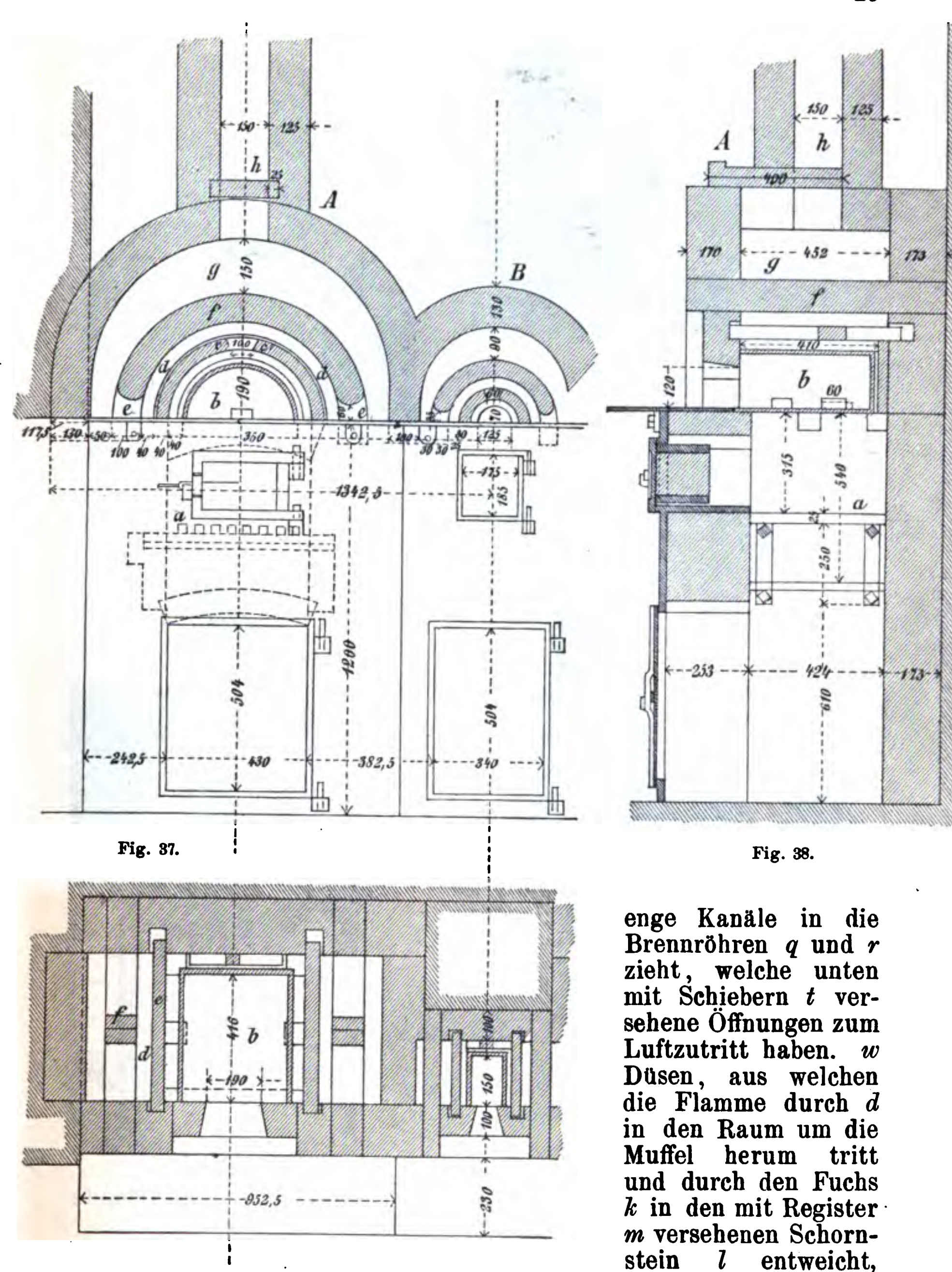


Fig. 37.

Fig. 38.

Fig. 39.

enge Kanäle in die Brennröhren *q* und *r* zieht, welche unten mit Schiebern *t* versehene Öffnungen zum Luftzutritt haben. *w* Düsen, aus welchen die Flamme durch *d* in den Raum um die Muffel herum tritt und durch den Fuchs *k* in den mit Register *m* versehenen Schornstein *l* entweicht, welcher auch durch

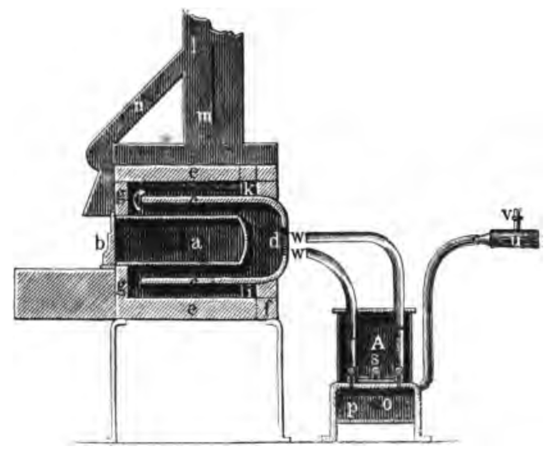


Fig. 40.

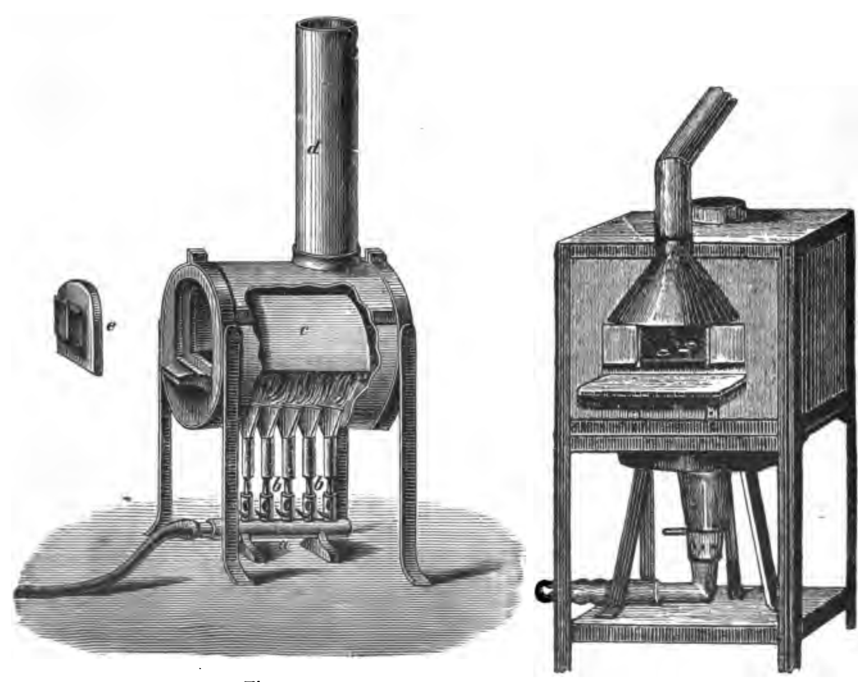


Fig. 41. Fig. 42.

das Rohr *n* aus der Muffelwindung etwa entweichende Dämpfe aufnimmt.

Wiesneggs Ofen (Fig. 41): *a* Gaszuführungsrohr für fünf Brenner *b*, deren Hülsen sich zur Regulierung der Luftzuführung

an Stiften drehen lassen. *c* Muffel, 150 mm lang, 100 mm breit, und 65 mm hoch. *d* Esse, 50 cm hoch. *e* Vorsetzer für die Muffelmündung.

Issems Gasmuffelofen (Fig. 42). Das Leuchtgas tritt durch den horizontalen Arm eines Knierohres in den konisch erweiterten vertikalen Arm, welcher mit einem Hohlringe unterhalb der Muffel in Verbindung steht. Innen aus dem Ringe strömt durch eine Anzahl Löcher das Gas aus und gelangt durch eine, der inneren Ringweite entsprechende Öffnung im Boden des Muffelofens unter das Muffelblatt. Behufs zu regulierenden Luftzutrittes befinden sich unten in dem vertikalen konischen Arme des Knierohres ringsherum Löcher, über welchen sich an einer Handhabe ein mit korrespondierenden Löchern versehener Ring (Reiber) drehen läßt. Rainer hat zur Verhütung der Wärmeausstrahlung in den Probierraum den Ofen mit einem Mantel umgeben und den Wärmeeffekt durch Erwärmung der Verbrennungsluft erhöht.

Zug-, Tiegel- oder Windöfen. Dieselben können sein:

Windöfen für verkohltes Brennmaterial, bestehend aus einem runden, quadratischen oder oblongen Ofenschachte, an der Sohle durch einen Rost vom Aschenfalle getrennt, mit Deckel verschließbar und unterhalb desselben durch einen engeren Seitenkanal (Fuchs) mit der Esse in Verbindung, bald festgemauert (Fig. 43), bald transportabel, und dann der Schacht aus einem Eisenzylinder mit feuerfestem Futter versehen. Zweckmäßig setzt man auch solche Zylinder in dann keiner Verankerung bedürftiges Mauerwerk unter Belassung eines Zwischenraumes ein, läßt den Deckel auf der horizontalen Oberfläche aus zwei zu trennenden Steinteilen mit Handhabe bestehen und bringt in den Aschenfall einen Wagen zur Aufnahme der Asche (Berliner Bergakademie). Abhängigkeit der Höhe der erreichbaren Temperatur von der Schachthöhe zwischen Rost und Fuchs, der Höhe des Schornsteins und der Qualität des Brennmaterials (bei Koks höher als bei Holzkohlen), noch zu steigern durch einen vom Aschenfalle aus ins Freie mündenden Zugkanal oder durch Unterwind; Regulierung der Temperatur durch einen Schieber im Fuchse oder in der Esse und der Aschenfalltür. Höchste Temperatur 4—6 cm über dem Roste, was beim Einsetzen von Tiegeln zu berücksichtigen. Soll während des Schmelzens im Ofenschacht im Fuchse Werkblei ab-

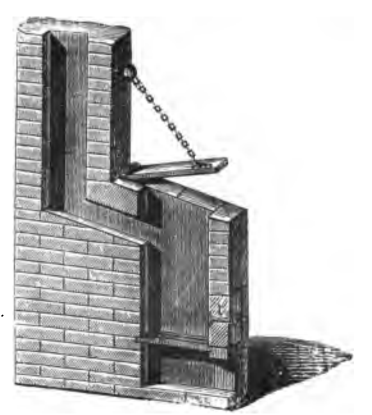


Fig. 43.

getrieben werden, so muß ein Loch im Deckel behufs des Luftzutrittes geöffnet werden.

Die Arbeiten in solchen Windöfen können sein:

Einsetzen der Probiergefäſse mit Hand, und zwar je nachdem man während der Operation in dieselben hineinsehen will (Bleiproben im eisernen Tiegel, kornische Kupfererzröstprobe) oder nicht (Proben auf Blei, Kupfer, Zinn, Eisen usw. in Tontiegeln) bzw. in eine Höhlung des im Schacht aufgestampften Brennmaterials, meist Koks, oder direkt auf den Rost in gehörigen Zwischenräumen zur Aufnahme von Kohle so, daß der am stärksten zu erhitzende Teil des Probiergefäßes sich in 4—6 cm Höhe über den Roststäben befindet (daher Stellen von Gefäßen mit Fuß, sogenannten Tuten, direkt auf den Rost, solche ohne Fuß auf einen Tonuntersatz oder Käse).

Anfeuern, und zwar, wie gewöhnlich, von unten, indem man zwischen die Probiergefäße glühende Kohlen tut, den Ofenschacht mit Brennmaterial füllt und den Ofendeckel allmählich schließt, oder, wenn die Erhitzung sehr langsam geschehen muß, von oben, wobei auf die Oberfläche der den Ofen ausfüllenden Brennmaterialstücke glühende Kohlen gelegt werden, welche bei geschlossener Ofenmündung das Feuer allmählich nach unten bringen (im Schemnitzer Laboratorium liegt der Fuchs seitlich unter dem Roste, und die Verbrennungsluft tritt von oben zu), oder Einbringen einer Lage glühender Kokse auf den Rost, Einsetzen des Tiegels, Umgeben desselben bis zum Rande mit kleinen gleichmäßigen Koksstücken, wo dann die entstehende reduzierende Atmosphäre, z. B. bei Bleiproben, vor Verlusten schützen kann; Regulierung der Temperatur auf die oben angegebene Weise, nötigenfalls Nachgeben von Brennstoff unter vorherigem Durchstockeln des glühenden zur Verhütung leerer Räume.

Herausnehmen der Gefäße entweder oben aus den Koksen oder vom Roste, wenn das Brennmaterial niedergegangen, mittels Tiegelzangen (Fig. 60), letzteren Falles entweder durch die Schachtmündung oder durch eine zum Roste führende, vermauert gewesene Seitenöffnung (*t* in Fig. 43); entweder Ausgießen des Tiegelinhaltes, Wiedereinsetzen des noch glühenden Tiegels und Beschicken desselben aus Mengkapseln mit langer offener Schnauze und Stiel (Bleiprobe im eisernen Tiegel) oder Erkaltenlassen des Tontiegels und Zerschlagen desselben.

Ofen für 10 Bleiproben: 35,4 cm hoch, 33,7 cm lang und 36,3 cm breit, 7 Traillen, Aschenfalltür 15,3 cm breit, 14,2 cm hoch und 14,2 cm unter dem Roste beginnend, Schornstein 1,75—2,34 m hoch bei 10—12 cm Durchmesser; oben abgeschrägter Ofen für eine Bleiprobe im eisernen Tiegel: 18 cm weit, 12—14 cm hoch, 6 mm Wandstärke, 12 cm Aschenfallhöhe und 14 cm Aschenfallweite. — Für Kupferproben: Ofenschacht einige Zentimeter und Esse 1—1,5 m höher als für Bleiproben; kornischer Kupferprobenofen 40 cm hoch, 20—26 cm weit. — Ofen der Berliner Berg-

akademie, und zwar Bleiprobenofen 20 cm hoch und 34 cm weit, Kupferprobenofen resp. 26 und 34, Eisenprobenofen resp. 35,5 und 34 bei 10 m Schornsteinhöhe, durch Register in der Wirkung zu beschränken. — Piats transportabler Schmelzofen mit feststehendem Tiegel läßt sich kippen.

Windöfen für flammendes Brennmaterial. Die Probiergefäße stehen auf einer Tonplatte über dem Roste, wie im Plattnerschen Ofen (S. 26) nach weggenommener Muffel (Freiberg).

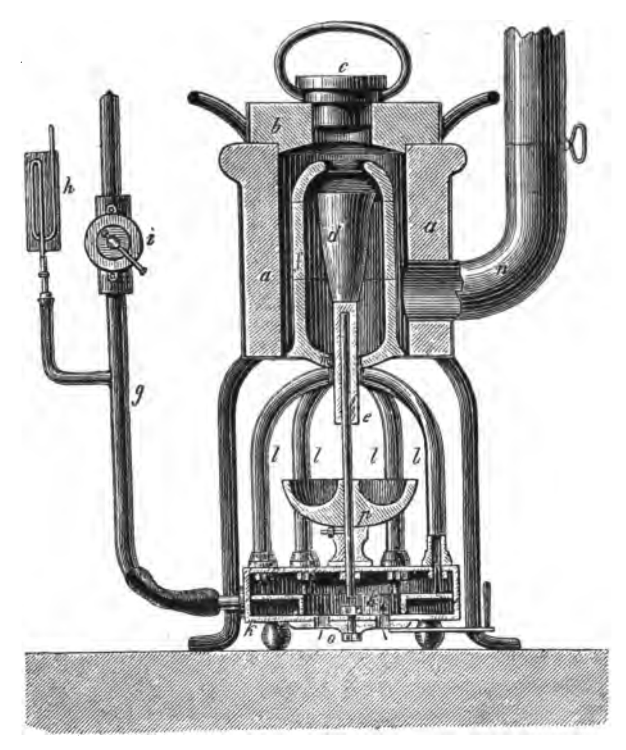


Fig. 44.

Windöfen für Leuchtgasfeuerung. Lassen bei einfacher Bedienung ein reinlicheres und sicheres Arbeiten zu, indem man während der Operation bequem in den Tiegel sehen kann.

Perrots Ofen (Fig. 44). *a* äußerer Ofenmantel mit Deckel *b* und Schauloch *c*. *d* Tiegel mit einem verstellbaren Untersatze *e*. *f* innerer Mantel. *g* Rohr mit Manometer *h* und Hahn *i* zur Einführung des Leuchtgases in den ringförmigen Behälter *k*, aus diesem durch die Rohre *l* und die ringförmige Öffnung *m* in den innern Raum, wobei die Flamme den Tiegel *a* umspielt, durch die obere Öffnung des innern Mantels entweicht, hinter demselben nach

unten zieht und durch das Rohr *n* in die Esse gelangt. *o* Öffnungen zum Zutritte der Verbrennungsluft, welche sich in den Rohren *l* mit dem Leuchtgase mischt und mittels Schiebers zu regulieren ist. *p* Schale zur Aufnahme etwa aus dem Tiegel ausfließenden Metalles. — In dem noch einfacher konstruierten Gasofen von Wiesnegg umspielt die Flamme bei weniger Gasverbrauch den Tiegel schraubenförmig, wobei sich Luft und Gas inniger mischen und höhere Temperaturen erzeugt werden, welche auch Schlösings Ofen liefert. Volle Hitze des Perrotofens etwa 1560° C.

In Rößlers Gasofen mit Luftvorwärmung (Fig. 45), auch für Gasolin und Petroleum eingerichtet, lassen sich Platin-Goldschmelztemperaturen (1385° C) hervorbringen. Gowalowski und Fr. Siemens haben Leuchtgasöfen konstruiert, letzterer mit Wärmeregeneration. Reichhelms Leuchtgasofen ist mit Gebläse versehen. Ottos Ofen mit Hochdruckgasfeuerung liefert sehr hohe Temperaturen. Die Issemsche Gasverbrennungsvorrichtung hat man auch an Gaswindöfen angebracht, desgleichen die Lufterhitzung nach Rainerschem Prinzip.

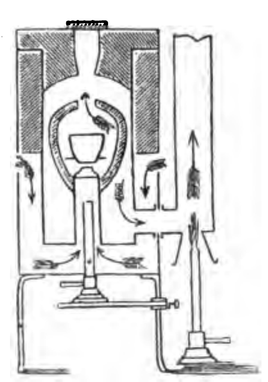


Fig. 45.

Gebläseöfen. Niedrige zylindrische Schachtöfen, aus feuerfestem Materiale hergestellt (Probieresse) oder aus einem feuerfest ausgefütterten Blechzylinder bestehend, mit einer oder mehreren symmetrisch verteilten Düsen in einiger Entfernung über der Ofensohle und mit einer transportablen Blechesse auf der Ofenmündung; zur Steigerung der Temperatur wohl mit Luft gespeist, welche sich in einem Zwischenraume zwischen zwei den Schachtraum umgebenden Eisenmänteln (Sefströms Ofen) oder in einem Behälter unter der durchlöcherten Ofensohle erhitzt (Devilles Ofen), welcher nach Welchs Konstruktion sich von dem Schachte leicht trennen läßt. Erzeugung sehr hoher Temperaturen in diesen Öfen in viel kürzerer Zeit und mit geringerem Aufwande an in nicht zu dicken, aber gleich großen Stücken (Walnußgröße) anzuwendendem verkohlten Brennmateriale als in Windöfen, aber Erfordernis von mehr Arbeitskraft zum Betriebe des Gebläses (Blasbalg, Ventilator, Rootsches Gebläse) und öfterem Durchstockeln und Nachgeben von dem rasch verbrennenden Brennmaterial. Aufstellung eines Tiegels in der Ofenmitte, bei mehreren je einer in einiger Entfernung vor jeder Düse, und zwar, wenn kein Fuß am Probiergefäße vorhanden, auf einen Käse. Sehr hohe Temperaturen geben auch Raschettes Ofen mit oblongem Querschnitte und wechselständiger Formstellung, sowie Munscheids Gasofen, in welchen mittels Ventilators angesogene Luft und Gas, gut gemischt, eintreten.

Sefströms Ofen (Fig. 46). *b* Zwischenraum zwischen zwei oben durch *a* geschlossenen Blechzylindern, der innere mit feuerfestem Futter (1 Ton und 3—4 Quarzsand) *c* und Düsenöffnungen *o* zur Einführung des bei *d* eintretenden Windes, nachdem sich derselbe in dem Zwischenraume erwärmt hat. Ofen für 6 kleine Eisentiegelchen von 18 cm äußerem Durchmesser bei 15 cm ganzer Höhe mit 7 cm hohem Aufsatzringe und Blechesse darauf. Weite und Höhe im Lichten 10,5 cm, Dicke des Futters 2,5 cm, Abstand zwischen den beiden Zylindern an den Seiten 1,2, am Boden 2,5 cm; Manometer seitlich am äußern Mantel. — Langs Ofen für größere Schmelzmassen mit ringförmiger Windzuführung. — Mit komprimiertem Sauerstoff gespeiste Öfen geben sehr hohe Temperaturen, desgleichen der Gebläsegasofen von Lorenz.

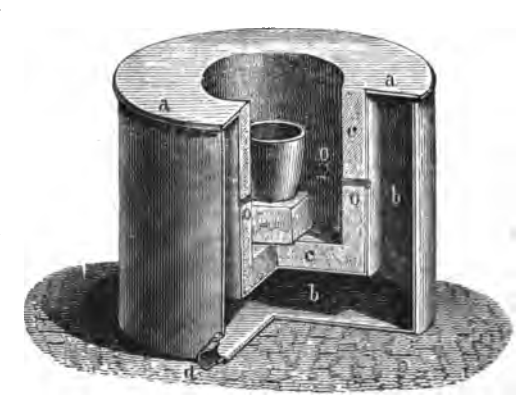


Fig. 46.

Elektrische Öfen. In dem Ofen von Borchers wird der Strom durck Kohlenstifte in die Probiermasse geleitet und werden Schmelzproben in eisernen, Ton- und Graphittiegeln ausgeführt, wobei die Gefäßwände nicht glühend werden.

Flammöfen. Browns Gasprobierofen, ein kleiner Flammofen, hat einen Brenner unter dem einen Ende des Herdes und einen Schornstein am anderen. Die Decke ist aus beweglichen Steinen gebildet, und durch teilweise Entfernung desselben kann der Luftzutritt reguliert werden.

Sublimier- und Destillieröfen. Bestehen aus einem zu erhitzenden Raume zur Aufnahme von verschieden gestalteten Gefäßen (Röhren, Retorten, Kessel usw.) von Ton, Porzellan, Glas oder Eisen, in welchen die Substanz für sich (z. B. Arsenkies, Schwefelkies, Amalgam) oder mit Zuschlägen (Realgardarstellung, Quecksilberabscheidung aus Zinnober usw.) erhitzt wird, und der nötigenfalls noch besonders gekühlten Vorlage zur Kondensation der flüchtigen Produkte zu festen Körpern (Sublimation) oder zu Flüssigkeiten (Destillation).

Probiergefäße.

Allgemeines. Die Probiergefäße weichen je nach dem Zwecke ihrer Verwendung sowohl hinsichtlich ihrer Gestalt, als auch des Materials dafür ab und unterscheiden sich zunächst in solche für den trockenen und für den nassen Weg.

Probiergefäße für den trockenen Weg. Es gibt:

Gefäße aus Ton. Dieselben müssen mehr oder weniger feuerbeständig sein, je nach der Hitze, der sie auszusetzen (Feuerbeständigkeit abhängig von dem Verhältnisse zwischen Kieselsäure und Tonerde und der Quantität anwesender Flußmittel: Eisenoxyd, Kalkerde, Alkalien, Magnesia), dürfen kalt in Hitze gebracht und umgekehrt nicht reißen (Versetzen zu fetter, schwindender Tone mit Magerungsmitteln, als: Quarz, Schamotte, Graphit), dürfen von den darin erhitzten Substanzen möglichst wenig angegriffen werden, was meist nicht ganz zu verhüten ist (Schutzmittel: Verstärkung der Tiegelwände, feineres Korn der möglichst dicht herzustellenden Tiegelmasse, Versetzung des Tones mit Schamotte statt mit Quarz, Glattmachen im Innern und möglichst starkes Brennen), und müssen möglichst dicht sein (passendes Korn der Massen, Vorsicht beim Formen, starkes Brennen; Prüfung auf Dichtigkeit durch wiederholtes Schmelzen von Schwefelmetallen, wie Schwefelblei und Schwefeleisen, in dem Gefäße). — Herstellung der Gefäße entweder mittels Mönches und Nonne (Röst- und Ansiedescherben, Oberharzer Bleischerben) oder durch Drehen auf der Töpferscheibe (Tuten und größere Schmelztiegel). Niedrige Gefäße ohne Fuß nennt man Scherben, wenn höher Tiegel, solche mit Fuß Tuten oder Tutten.

Die hauptsächlichsten Gefäße usw. sind:

Gefäße ohne Fuß.

Röstscherben, flach, innen glatt, dünn, nicht sehr feuerbeständig, 8—10 mm tief und 50—80 mm weit, in der S. 14 angegebenen Weise zu benutzen.

Eintränk-, Verschlackungs- oder Ansiedescherben, (Fig. 47) mit dickem Boden und dicker Seitenwand, innen recht glatt, dicht und mit Schamotte als Magerungsmittel (wegen starker Korrosion durch Bleioxyd), 40—50 mm im Lichten, 15—20 mm tief bei 10 mm Bodenstärke oder auch größer.

Gar- oder Spleißscherben, entweder in Gestalt von flachen Röstscherben, aber feuerfest, mit an einer Seite etwas abgeschliffenem Rande, oder von Bruchstücken (Fig. 48) einer Bleitute (Fig. 52)

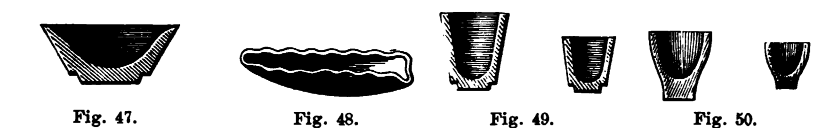


Fig. 47. Fig. 48. Fig. 49. Fig. 50.

und dann 70—80 mm lang, oder in Gestalt einer flachen Schale von 30 mm Weite mit Fuß, im ganzen 25 mm hoch (Ungarn) und dann mit dem um den Fuß gelegten Spleißhaken von 30 cm Länge mit 10 cm langer Handhabe leicht zu neigen.

Tiegel in Gestalt von kleinen und großen (Oberharzer) Bleischerben (Fig. 49) von resp. 32 und 45 mm lichter und 39—52 mm

ganzer Höhe, 33 und 43 mm lichter Weite, nicht sehr feuerfest; kornische Kupferprobentiegel (Fig. 50), größere und kleinere von resp. 80 und 68 mm Durchmesser oben, 84 und 60 mm ganzer Höhe, sehr feuerbeständig; Eisenprobentiegel *a* (Fig. 51) mit Kohlenstaub *b* (nach Anfeuchtung mit etwas Lehm oder Kleisterwasser) mittels Holzmönches ausgefüttert und getrocknet oder mit einem Gemische von 90—95 % Retortengraphit und 5 % brai sec nebst etwas Petroleum ausgefüttert und bei Luftabschluß gebrannt, mit durchlochtem Deckel *c* zu schließen, z. B. 37 mm hoch und 25 mm weit, nach der Ausfütterung respektive 22 und 10 mm, sehr feuerbeständig (z. B. hessische Tiegel, Batterseatiegel). Französische Tiegel zeichnen sich durch Feuerbeständigkeit und innere Glätte aus. Graphittiegel aus mit Graphit versetztem Ton, sehr feuerbeständig, innen sehr glatt, für Zinnproben in Cornwall z. B. 80 mm oben und 50 mm unten weit, bei 74 mm lichter und 90 mm ganzer Höhe, Tiegel der Patent Plumbago Crucible Comp. in London, Graphittiegel von Hainsberg, zur Verhütung einer reduzierenden Wirkung mit einer Masse aus 2 Magnesit, 2 feuerfestem Ton und 1 Quarz ausgefüttert; Tiegel von Waterhouse in Wakefield aus 3 feuerfestem Ton, 2½ Graphit, 2 Asbest, ¼ Magnesia und ½ Quarz. Specksteintiegel eignen sich, allmählich erhitzt, zu allen Schmelzarbeiten, sind unschmelzbar, werden von Alkalien nicht angegriffen und brennen sich härter.



Fig. 51.

Gefäße mit Fuß (Tuten, Tutten). Blei- und Kupfertuten *a* (Fig. 52), letztere feuerbeständiger als erstere, oben 25—32 mm, im Bauche 40—50 mm weit, im Lichten 83—85, im ganzen 110—120 mm hoch, im Boden zuweilen mit einer Vertiefung (Tutenspur) zur Aufnahme des Regulus versehen, und der abgeschlagene Fuß als Deckel *b* zu benutzen; Eisen- oder Kelchtuten (Fig. 53) mit Kohlenpulver *r* ausgefüttert; lichte Weite 45 mm, lichte Höhe 55, ganze Höhe 90 mm.

Sonstige Tongefäße. Hierher gehören noch Muffeln, Retorten und Röhren.

Gefäße aus Schmiedeeisen. Bleiprobentiegel mit und ohne Ausguß, von 8—12 cm Höhe, 5—8 cm Weite, 10—12 mm Wandstärke und 2—3 cm dickem Boden; Röhren und Retorten, gußeiserne Muffeln.



Fig. 52.

Gefäße aus Knochenasche oder Seifensiederasche (Äscher). Kapellen *a* (Fig. 54) aus Knochenmehl (Weißbrennen von Knochen, Pulvern, Schlämmen, Anwendung des getrockneten Schlammes bei einer Korngröße wie grobes Weizenmehl zur Hauptmasse und von feinerem (Kläre) als Deckmittel für sich oder unter Zusatz von Seifensiederasche, welche die Wärmeleitungsfähigkeit vermindert), in Messingformen, bestehend aus Mönch *A* und Nonne *B* (Fig. 55), mittels hölzernen Klöppels geschlagen oder unter einer Presse (Kapellenpresse) gepreßt

Gewöhnliche Freiberger Erzkapellen aus 3 Volumen Äscher und 1 Volumen Knochenmehl haben 35 mm äußeren und 24—25 mm lichten Durchmesser bei 18 mm ganzer und 10—12 mm lichter Höhe; Fein- oder Münzkapellen, aus 2 Volumen Äscher und 3 Volumen Knochenmehl, bei 26 mm ganzem und 18 mm lichtem Durchmesser 14 mm ganze Höhe. Gute Kapellen, sehr langsam auszutrocknen und vor dem Gebrauche stark auszuglühen (abzuätmen), müssen bei weißer Farbe neben hinreichender Festigkeit die erforderliche Porosität besitzen (dürfen in der Kluft nicht zerbröckeln, müssen sich aber mit den Fingern zerdrücken lassen), um Bleioxyd einzusaugen, verändern sich in angehender Weißglut nicht merklich, werden nicht rissig, entwickeln keine Gase und geben keine chemischen Verbindungen mit den darin geschmolzenen Substanzen. Zu dichte Kapellen reißen leicht, saugen zu langsam Bleioxyd ein und verlängern dadurch das mit größeren Silberverlusten verbundene Treiben; zu lockere Kapellen saugen mehr Silber und Gold mit dem Bleioxyd ein (Metallverlust durch Kapellenzug, nicht völlig zu umgehen).

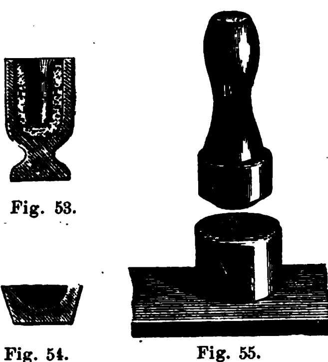


Fig. 53.

Fig. 54.

Fig. 55.

Lyte fertigt Kapellen aus gebrannter Magnesia, Knochenmehl und Ton an.

Die Morgan Crusible Company und I. C. Fox haben die Beobachtung gemacht, daß bei der üblichen Form der Kapellen die Glätte vorwiegend von den tiefsten Punkten des Kapellenherdes aus senkrecht nach unten fließt. Dadurch kommt es, daß einerseits eine verhältnismäßig große Menge Glätte mit dem Muffelboden in Berührung kommt, diesen allmählich zerstörend, während andrerseits die Absorptionskraft der Kapellenmasse bei weitem nicht ausgenutzt wird. Die Erfinder geben nun den Kapellen statt des einfachen Bodens einen hohlen. Die senkrecht in die Kapellenmasse einziehende Glätte kann nun, wenn sie den Mittelpunkt des Bodens erreicht, nicht wie bisher ihren Weg weiter in den Muffelboden nehmen, sondern wird jetzt gezwungen nach den Seiten der Kapelle sich auszubreiten. Auf diesem Wege wird von der Kapellenmasse die Hauptmenge der Glätte zurückgehalten, so daß wenig oder gar nichts mehr auf den Muffelboden gelangt. (Fig. 56).

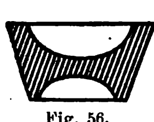


Fig. 56.

Gefäße aus sonstigem Materiale. Kohlenkapellen in Gestalt eines etwa 2,5 cm hohen und 4 cm starken Prismas aus Holzkohle geschnitten, mit etwa 1,2 cm tiefer Aushöhlung, oder aus hartem Holze gedreht, getrocknet und dann verkohlt; Kokskapellen

aus gesiebtem Kokspulver, angeknetet mit flüssigem Pech, die steife Masse nach dem Kaltwerden zerrieben, noch Kokspulver (im ganzen 1 Teil Pech auf 4 Teile Koks) zugemengt, alles mehrmals durch ein Haarsieb gelassen, die Masse erwärmt, in einer Kapellenform von etwa 2,5 cm Höhe, 3,7 cm oberem und 3 cm unterem Durchmesser geschlagen, und die Kapellen bei Luftabschluß ausgeglüht. — Tiegel aus steyrischem Magnesit sind sehr feuerbeständig.

Probiergefäße für den nassen Weg.

Für gewichtsanalytische Proben. Gegenstände aus Glas (Digeriergläser oder Kolben, Bechergläser, Trichter, Uhrgläser, Spritzflaschen, Rührstäbe, Retorten, Röhren, Schwefelwasserstoffapparate usw.), Porzellan (Tiegel, Abdampfschalen, Röhren usw.), aus sonstigem Materiale (Klemmen, Tiegelzangen, Drahtdreiecke, Drahtnetze usw.), Gefäße usw. für elektrolytische Proben s. S. 18.

Für volumetrische Proben s. S. 21.

Für kolorimetrische Proben (S. 24). Oblonge Gläser oder Röhren mit gleichmäßigem Durchmesser zur Farbenvergleichung; nach Kubikzentimeter, Unzen usw. graduierte Meßgefäße aus Glas oder Porzellan, Lösegefäße usw.

Wagen und Gewichte[1]).

Wagen. Es bedarf:

Einer Einwiege-, Vor-, Schlieg- oder Erzwage zum Einwägen der Erze und zum Auswägen der Könige von unedlen Metallen, welche bei 5 g Belastung auf jeder Wagschale noch 1 mg deutlich anzeigt und eine Belastung von 30—50 g verträgt.

Einer Kornwage im Gehäuse zum Auswägen von Gold- und Silberkörnern und zum Einwägen der Legierungen edler Metalle (Münzwage) mit höchstens 5 g Tragkraft und bei 2 g Belastung auf jedem Schälchen noch 0,01 mg deutlich angebend.

Bei Münzwagen Aufhängen des Schälchens an einem Metallbügel, ersteres mit Vertiefung zur Aufnahme des das Probiergut enthaltenden größeren Schälchens, um das Anhaften von Staub möglichst zu vermeiden und das Liegenbleiben von aus letzterem etwa herausfallender Substanz auf der Bügelschale zu verhüten. Die Bungeschen Wagen mit kurzem Wagebalken gestatten bei großer Genauigkeit ein rasches Wägen.

Einer Bügel- oder Apothekerwage zum Abwägen größerer Mengen, z. B. auch in Gläsern, auf etwa 5 mg genau.

Einer Krämerwage zum ungefähren Abwägen größerer Mengen, z. B. Flußmittel.

Gewichte. Man verwendet:

Das Grammgewicht, von 50—0,001 g; für Silbermünzproben

[1]) Wagen von Dr. R. Hase (Ztschr. angew. Ch. 1898, S. 736. Ch. Ztg. 1898, S. 540). — Dr. Mach, Ch. Ztg. 1901, S. 1139. Gebaut von Spoerhase in Gießen. — Kornwage von Spoerhase. Bei 2 g Belastung eine Empfindlichkeit von 0,01 mg.

von 1 g = 1000 Teilen bis zu 1 Tausendteil; bei Goldproben 1/2 g als Einheit = 1000 Teile bis zu 1 Tausendteil.

Zentnergewicht. Ein Probierzentner = 5 g (Oberharz) oder 3,75 g (Freiberg) = 100 Pfund à 100 Pfundteile oder Quint, kleinstes Gewicht 1/2 Pfundteil.

Auf österreichischen Hütten usw.: 1 Ztr. = 10 g = 100 Pfund à 32 Lot à 4 Quentchen à 4 Denär, kleinstes Gewicht 1 Denär. Gewichte der Gold- und Silberkörner aus Erzproben werden in Tausendteilen eines Münzpfundes (Zollpfundes) ausgedrückt, indem 1 Ztr. = 100 Münzpfund à 1000 Pfundteile. — Englisches Graingewicht: Einheit gewöhnlich 1000 Grain (gr) = 64,8 Gramm (g), kleinstes Gewicht für Gold- und Silberkörner 0,001 gr; gewöhnliche Einwage für Erzproben 400 gr (etwa 26 g) in 100 Cents eingeteilt oder 1 Unze (oz) = 480 gr (31,1 g) = 20 Pennywights (dwts) à 24 gr; 1 Grain = 0,0648 g = 15 Millionstel einer Tonne = 1000 kg. 1 Unze Silber in der Tonne entspricht fast genau 0,003 %. — Amerikanisches Probiergewicht: 1 Probiertonne = 29,166 Gramm; 1 Pfund avoir dupois (Handelsgewicht) = 7000 Troygrains (Apothekergewicht); 1 Tonne = 2000 Pfund av.; 2000 × 7000 = 14 000 000 Troygrains in 1 Tonne av.; 480 Troygrains = 1 Unze (oz) Troy; 14 000 000: 480 = 29,166 Troy ozs in 2000 Pfund av., daher 29,166 Milligr. in 1 Tonne Probiergewicht, und es verhalten sich 2000 Pfund zu 1 Probiertonne wie 1 Unze Troygewicht zu 1 Milligr. Gibt z. B. 1 Probiertonne Erz 1 Milligr. Silber oder Gold, so hat man 1 Unze Troy in 2000 Pfund av.

Werkzeuge und Gerätschaften.

Allgemeines. Es sollen nur die Werkzeuge und Gerätschaften für trockene Proben berücksichtigt werden, da sich die für nasse Proben von den in der analytischen Chemie angewandten (Stative, Klemmen, Tiegelzangen, Korkbohrer usw.) nicht unterscheiden.

Ofengezäh. Zur Bedienung der Öfen verwendet man: Schaufeln, wohl rostartig durchbrochen, zum Aufgeben des Brennmaterials; Eisenkrücken, große und kleine, zur Reinigung von Rost und Muffel; eiserne Haken zum Rostlüften, Nachstockeln der Kohlen usw.; Kohlen- und Aschensiebe mit resp. 1 cm und 3 mm weiten Maschen; Eisenkasten mit Wasser gefüllt zum Abkühlen des Gezähes.

Gerätschaften. Dieselben können dienen:

Zur Vorbereitung des Probiergutes, und zwar:

zum Probenehmen: Eisenlöffel von 4 cm Durchmesser; Schaufeln, Tröge, Holzkästen usw. zur Aufnahme der Proben; Meißel, Hohlmeißel, Bohrer, Granulierkessel, blecherne Hohlzylinder für Schliege; blanker Eisenstab mit abgerundetem Ende für Spanproben; Lupe usw.;

zum Trocknen des Probiergutes: Trockenpfannen von Eisenblech oder Kupfer, Trockengestelle, eiserne Rührspatel, Trockenscheibe; Wasserbäder; Luftbäder, Exsikkatoren usw.;

zum Zerkleinern des Probiergutes: Reibplatten und Reibschalen, Mörser, Hämmer, Amboße, Walzwerke, gewöhnliche und Stockscheren, Feilen, Raspeln, Kneifzangen, Schraubstock usw.;

zum Sieben: gröbere und feinere zylindrische Haar- und Messingdrahtsiebe mit hölzernem Untersatze und Lederboden oder nur konkav aufgebogene Drahtgewebe;

zum Schlämmen: Spitz- oder Bechergläser, Glaszylinder, hölzerne Sichertröge, Schönescher Schlämmapparat usw.;

zum Einwägen: Messingpinzetten, wohl mit feinen Elfenbeinspitzen zum Fassen auch feinerer Gewichte, kleiner Metallkörnchen usw., solche mit stumpferen oder ausgeplatteten Enden zum Fassen gröberer Gewichte und größerer Könige edler und unedler Metalle; messingene Probierlöffel mit 12 mm breitem Rührspatel an einem Ende, 180 mm lang und 20 mm weit; Haar- und Borstenpinsel; zum Abwägen: Uhrgläser, Messing- und Porzellanschiffchen, Glasröhren, an einem Ende zugeschmolzen, am andern mit Kork oder Glasstöpsel geschlossen; Glanzpapier, Skarnitzel (kunstgerecht geschlossene Tütchen von feinem, wohl verschieden gefärbtem Briefpapiere zur Aufnahme der Schnitzel, Granalien usw. von Legierungen) usw.;

zum Beschicken: Mengkapseln, Mengspatel von Messing oder Horn, Borstenpinsel, Meßlöffel für Kornblei, Salzbrenner, Probiersteine und Probiernadeln, Messingtrichter mit Stiel zum Füllen der Tuten usw.

Zum Transport der Probiergefäße und zum Arbeiten im Ofen: eiserne Klüfte (Fig. 57) zum Fassen der Gefäße, für größere Muffelöfen 80—100 cm, für Münzöfen 50—60 cm lang, wohl mit Holzfutter am oberen Teile zum Anfassen; Gabelklüfte (Fig. 59), die eine Backe vorn mit einer etwa 60 mm langen und 45 mm weiten hufeisenförmigen Gabel versehen, zum Fassen der Ansiedescherben (Fig. 47); Tiegelzangen (Fig. 60) für Wind- und Gebläseöfen; Probenbretter mit Griff, z. B. 40 cm lang, 26 cm breit und 2 cm dick, zum Transport der kalten Gefäße; kleine eiserne Probenbleche mit Griff, z. B. 14 cm lang und breit, mit neun 28 mm weiten Vertiefungen (Buckeln) zur Aufnahme von Skarnitzeln, Bleischweren usw. Beim Manipulieren im Ofen während des Röstens, Schmelzens usw.: eiserne Rührhaken und Rührspatel; eiserner Löffel; Eintrage- oder Backenkluft (Fig. 58) mit nach abwärts gekrümmten Enden zum Fassen von Skarnitzeln, Königen usw.; Kühleisen (Fig. 61) beim Abtreiben, bei großen Muffelöfen 9 cm lange, 7 cm breite und 1 cm dicke

Eisenplatte mit 85 cm langem Stiele, bei Münzöfen resp. 5, 4, 0,7 und 70 cm.

Zur Aufnahme und weiteren Behandlung der aus dem Ofen genommenen glühenden Proben.

Zur Aufnahme der glühenden Gefäße dienen: eiserne Pro-

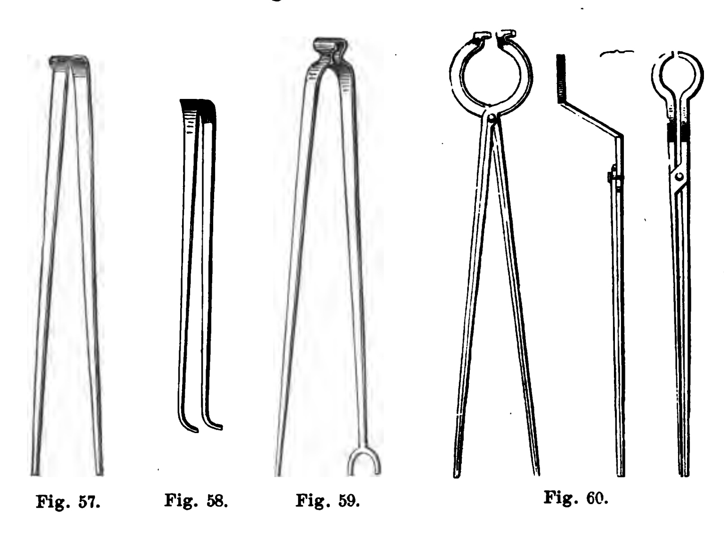


Fig. 57. Fig. 58. Fig. 59. Fig. 60.

benbleche mit Stiel, eben und wohl durch sich kreuzende Blechstreifen in Karrees geteilt, oder solche mit etwa 4 cm weiten halbkugeligen Vertiefungen, sogen. Buckelbleche, letztere auch nach dem Ausreiben mit Kreide oder Rötel und Anwärmen zur Aufnahme ausgegossener Ansiedeproben bestimmt; Eingüsse aus Schmiedeisen, Gußeisen oder Bronze mit oben etwa 50 cm weiten konischen Vertiefungen für Bleiproben usw.; kleine eiserne oder bleierne Bleche (Kornbleche), z. B. 10 cm lang und 60 mm breit, mit 3 mm weiten Vertiefungen zur Aufnahme der Silber- und Goldkörner aus der Kapelle; für Könige unedler Metalle Brettchen von Holz mit größeren Vertiefungen.



Fig. 61.

Zur weiteren Behandlung der aus dem Ofen genommenen und erkalteten Proben: Hämmer zum Zerschlagen der Tongefäße und Entschlackung der Könige, der Eisenkörper etwa 9 cm lang, das eine Ende quadratisch von 3 cm Seite, das andere horizontal zugeschärft (auch kleinere Hämmer); Amboß mit Teller darunter, etwa 6 cm lang und breit; Röstspatel (Fig. 18, S. 14); Kornzange, etwa 160 mm lang, zum Ausstechen der Silber- und Goldkörner aus der Kapelle; Kornbürste, eine Messinghülse mit Borsten an beiden Enden; Magnetstab zum Ausziehen von Eisenteilchen aus der Schlacke u. a.

Probierreagentien.

Reagentien für trockene Proben. Hinsichtlich ihrer Wirkungsweise lassen sich unterscheiden:

Reduktionsmittel. Holzkohle als Pulver (Röstproben S. 14), als kleine Stückchen auf die Beschickung gelegt (Blei-, Kupferproben usw.), als Ausfütternng von Tiegeln (Eisenproben) und meist Solvierungsmitteln (Pottasche, Soda usw.) zugemengt, weil bei Schmelzprozessen ein größerer Kohlegehalt für sich die Strengflüssigkeit zu sehr erhöht. — Koks-, Anthrazit- und Graphitpulver statt Kohlenpulver, aber schwerer verbrennlich, früher statt Holzkohle auch Kolophonium, fette Öle, Talg, Zucker usw. — Weinstein, im rohen und gereinigten Zustande ($KC_4H_5O_6$); scheidet beim Verkohlen reichlich Kohlenstoff aus, wirkt infolgedessen kräftig reduzierend, veranlaßt aber Strengflüssigkeit, weshalb man dessen Kohlenstoffgehalt, wenn nötig, vermindert durch Mengen in verschiedenen Verhältnissen mit Salpeter und Eintragen des Gemenges unter einer gut ziehenden Esse in einen glühend gemachten Tiegel, wobei unter Verpuffen und Entwicklung brenzlicher Dämpfe durch teilweise Oxydation des Kohlenstoffs Gemenge von Kaliumkarbonat und Kohle entstehen unter dem Namen schwarzer Fluß (für kräftige Reduktion aus 1 Salpeter und 3 Weinstein, für mindere resp. 1 und $2^1/_2$ oder 1 und 2), grauer Fluß (3 Weinstein und 2 Salpeter), weißer Fluß (1—2 Salpeter und 1 Weinstein, enthaltend Kaliumkarbonat ohne Kohle, meist mit unzersetztem Salpeter). Ein unverpufftes Gemenge von Weinstein und Salpeter heißt roher Fluß. Wegen hygroskopischer Eigenschaft des schwarzen Flusses und der dadurch erforderlichen öfteren frischen, von Entwicklung übler Gerüche begleiteten Bereitung sieht man häufig ein auch billigeres Gemenge von Pottasche (Soda) und Weizenmehl (Stärkemehl = $C_6H_{10}O_5$) vor, gewöhnlich mit 20—25 % von letzterem, für kräftigere Reduktionen mit 30—35 % (z. B. bei Kupferproben), selbst bis 50 % (Zinnproben), wo dann beim Schmelzen der Proben durch Verkohlung des Mehles eine feine Kohlenausscheidung unter Entwicklung einer gelben Kohlenwasserstoffflamme stattfindet, nicht zu verwechseln mit den blauen Flämmchen von Kohlenoxydgas. Gemenge von Pottasche (Soda) und Kohlenstaub sind weniger innig und deshalb minder wirksam als solche, bei denen sich der Kohlenstoff in sehr fein zerteiltem Zustande aus einer organischen Substanz (Weinsteinsäure, Mehl) ausgeschieden hat. — Cyankalium, KCN, schon bei niedriger Temperatur energisch reduzierend (auch entschwefelnd) wirkend (Zinnproben). Das Cyankalium des Handels enthält meist Cyannatrium, was bei Herstellung von galvanischen Silberbädern von Einfluß ist, da sich das Kaliumsalz leicht, das Natriumsalz schwer löst. Auch findet sich im Cyankalium Ätzkali und Kaliumkarbonat, welche auf das Ausbringen z. B. aus Zinn-

proben störend wirken. Wegen Giftigkeit des Cyankaliums ist Vorsicht zu beobachten. — Blutlaugensalz, $K_4Fe(CN)_6$, gibt beim Erhitzen ein Gemenge von Kohleneisen, Eisenoxyduloxyd, freie Kohle und wenig Cyankalium und wirkt gleichzeitig stark entschwefelnd. — Ameisensaures Natrium, $Na_2CHO_2+H_2O$, ein kräftiges Reduktionsmittel.

Die reduzierende Kraft wird an der Bleimenge erkannt, welche beim Schmelzen von 1—2 g Reagens mit etwa 60 g Bleiglätte und 15 g Soda oder Pottasche erfolgt. Nach Berthier reduziert: 1 Teil Wasserstoff 104, reiner Kohlenstoff 34,31, ausgeglühte Holzkohle 31,81, gewöhnliche Holzkohle 28,00, Talg 15, Zucker 14,5, gedörrtes Stärkemehl 13, gewöhnliches Stärkemehl 11, Weinsteinsäure 6, Oxalsäure 0,90, schwarzer Fluß mit 2 Teilen Weinstein 1,40, desgleichen mit 2½ Weinstein 1,90, mit 3 Weinstein 3,80; 94 Soda mit 6 Holzkohle 1,80, 88 Soda mit 12 Kohle 3,60, 90 Soda mit 10 Zucker 1,40, 90 Soda mit 10 Stärke 1,15, 80 Soda mit 20 Stärke 2,30; roher Weinstein 5,60, gereinigter Weinstein 4,50, verkohlter reiner Weinstein 3,10; Kaliumbioxalat 0,90; weiße Sodaseife 16 Teile Blei. — Nach Brown reduziert aus Glätte 1 Teil gewöhnliche Holzkohle 22—30, gepulverte Koks 24, gepulverte harte Kohle 25, gepulverte weiche Kohle 22, Weizenmehl 15, Kornstärke 11½—13, Waschstärke 11½—13, gepulverter weißer Zucker 14½, gepulvertes Gummiarabikum 11, roher Weinstein 5½—8½, gereinigter Weinstein 4½—6½ Teile Blei. Man beschickt z. B. 2—3 g Weinstein mit 15 g Natriumkarbonat, 7½ Pottasche, 54 g Glätte bei Salzdecke; 1 g Holzkohlenpulver mit 60 g Natriumbikarbonat, 7½ g Pottasche, 60 g Glätte bei Kochsalzdecke.

Oxydationsmittel. Salpeter, KNO_3, (Silbererztiegelprobe, Chromprobe), möglichst frei von Sulfaten. (1 Teil Schwefelkies wird von 2,5 Teilen und 1 Teil Bleiglanz von ⅔ Teilen Salpeter oxydiert.) — Natriumsuperoxyd ist ein sehr kräftiges Oxydations- und Aufschließungsmittel, z. B. für Titan- und Chromeisensteine. — Bleiglätte, PbO, wirkt oxydierend auf Metalle und Schwefelmetalle (Ansiedeprobe), sowie auch auf organische Substanzen (Brennmaterialprobe), meist in Gestalt roter gesiebter, in Essigsäure völlig löslicher und nötigenfalls nahezu gold- und silberfreier Glätte, frei von Bleiteilchen, und zuweilen, wenn silberhaltig, zu ersetzen durch reines, mit Sulfaten (Schwerspat) nicht vermengtes Bleiweiß, $2(PbCO_3)+Pb(HO)_2$, am besten auf nassem Wege dargestelltes.

1 Teil verschiedener Schwefelmetalle erfordert nach Berthier zur Zersetzung folgende Bleiglättemengen: PbS 1,87, HgS 10—12, BiS 20, Sb_2S_3 25, ZnS 25, FeS 30, SnS_2 25—30, Kupferkies 30—35, FeS_2 50, As_2S_3 50—60 Teile. — Nach Brown reduziert aus Glätte 1 Teil Zinkblende 6,5, Manganblende 6,7, Schwefelkies 8,6, Arsenkies 7,3, Kupferkies 7,2, Kupferglanz 3,8, Fahlerz 6, Antimonfahlerz 5,7, Bleiglanz 2,8 Teile metallisches Blei. — Herstellung silberfreier Glätte durch Oxydieren des reinsten Pattin-

sonschen oder Villacher Bleies durch Abtreiben oder Eintragen solchen granulierten Bleies in geschmolzenen Salpeter, oder durch allmähliches Aufstreuen von Kohlenpulver auf in einem feuerfesten Tiegel geschmolzene Glätte, wobei sich etwas Blei reduziert, welches beim Niedersinken der Glätte den Silbergehalt entzieht.

Solvierungsmittel, und zwar:

Saure, als, Quarzpulver; arsen- und bleifreies Glaspulver mit 60—70 % und mehr SiO_2, 5—22 % Alkalien, 6—25 % Kalkerde, 0,5—5 % Tonerde, Schmelzpunkt zwischen dem des Boraxes und des Flußspates, etwa bei 1200 °C; Borax, $Na_2B_4O_7 + 10\,H_2O$, im entwässerten Zustande (Boraxglas, durch Schmelzen von Borax in einem Tontiegel und Ausgießen in einen blanken Metallmörser erzeugt), leichtschmelziger als Glas, und die Borsäure verbindet sich sowohl mit Basen wie mit Kieselsäure; Phosphorsalz, $Na(NH_4)HPO_4 + 4\,H_2O$, nach dem Entwässern energischeres Lösungsmittel als Borax (kupferhaltige Nickelproben).

Basische, als, Pottasche, K_2CO_3, möglichst frei von Sulfaten. Im Gemenge mit Kohle dient Pottasche als schwarzer Fluß und mit Mehl als ein kräftiges Reduktions-, Fluß- und Entschwefelungsmittel. — Kalzinierte Soda, Na_2CO_3, verliert bei starkem Rotglühen bis 3,22 % Kohlensäure, wirkt etwas weniger energisch als Pottasche, daher in größerer Menge anzuwenden, ist weniger zerfließlich, leichtschmelziger und billiger; ein sehr leichtschmelziges Flußmittel gibt ein Gemenge von 13 Teilen trockener Pottasche und 10 Teilen kalzinierter Soda. — Natriumbikarbonat, meist reiner als Soda, und vorzugsweise von amerikanischen Probierern angewandt, namentlich auch im Gemenge mit Weinstein (Argol) statt schwarzen Flusses oder Pottasche mit Mehl. Das Natron mit dem Kali des Weinsteins gibt ein leichtschmelzigeres Gemisch. — Ätzalkalien wirken kräftiger als kohlensaure, greifen aber die Schmelztiegel stark an. — Kalziumkarbonat, $CaCO_3$, in Gestalt von Kreide oder Kalkspat, bei Schmelzungen in höheren Temperaturen (z. B. bei Eisenproben, kornischen Kupferproben). — Flußspat, $CaFl_2$, leichtschmelziger als Kalk und besonders wirksam zur Entfernung von Kieselsäure; mit Kalziumphosphat, Schwerspat und Gips leicht zusammenschmelzend. — Bleioxyd (Glätte, Mennige, Bleiweiß) schmilzt mit Kieselsäure, den Alkalien, den meisten schweren Metalloxyden leicht zusammen, weniger mit Erden und alkalischen Erden. — Eisenoxyd, Fe_2O_3 (z. B. bei Kupferproben).

Präzipitations- oder Entschwefelungsmittel: Eisen als Eisenfeile (Zinkblende-, Antimon-, Quecksilberproben) und in 4—5 mm dicken und 6—9 mm langen Drahtstücken von 0,5—2 g Gewicht (Blei und Wismutproben). — Cyankalium und Blutlaugensalz. — Ätzende und kohlensaure Alkalien zersetzen Schwefelmetalle unter Abscheidung des Metalles und Bildung von schwefligsaurem, unterschwefligsaurem, schwefelsaurem Alkali und Schwefelkali, welches mit einem Teile des Schwefelmetalles ein

Schwefelsalz (z. B. mit FeS, PbS und Cu_2S) bildet, durch Eisen meist zerlegbar; Kohle befördert die entschwefelnde Wirkung (schwarzer Fluß, Pottasche und Mehl). — Bleioxyd. — Salpeter oxydiert Schwefelmetalle unter Abscheidung der Metalle (Silber, Kupfer, Blei).

Schwefelungsmittel. Schwefel als Schwefelblumen (Kupfersulfürprobe), Schwefelkies (kornische Kupferprobe).

Konzentrierende Zuschläge. Blei im granulierten Zustande (Probier- oder Kornblei), durch Schwenken von teigartig flüssigem Blei auf einem mit Kreide ausgestrichenen Troge und Sieben der Masse hergestellt, und in Stangenform zur Aufnahme von Gold und Silber, als reinstes Pattinsonsches Blei oder Blei von der Zinkentsilberung mit 0,00015—0,00016 % Silber (Probierblei), hinreichend silberarm, um bei Ansiedeproben gemessen zu werden. Aus essigsaurem Blei dargestelltes Blei enthielt 0,00005 % Silber. — Silber zur Aufnahme von Gold (Quartationsprobe). — Kadmium bei der Quartationsprobe, sowie zur Fällung von Blei und Kupfer, wenn ein Bleigehalt des Zinks störend ist. — Gold zur Ansammlung von Kupfer (Nickel-, Kobaltprobe). — Antimon (Antimonoxyd) und Arsen für Kupfer (Garmachen auf dem Scherben). — Kupferoxyd für Zinn. — Schwefelkies als Ansammlungsmittel für Kupfer (Steinprobe).

Zersetzend verflüchtigende Zuschläge. Kohle und Graphit zur Zerlegung von Sulfaten, Arseniaten und Antimoniaten beim Rösten. — Ammoniumkarbonat, $(NH_4)_2CO_3$, zur Zerlegung von Sulfaten, namentlich Kupfersulfat in Glühhitze, nicht vollständig von Blei- und Wismutsulfat. — Kochsalz, NaCl, beim Schwarzkupfergarmachen nach der kornischen Methode zur Verflüchtigung von Antimon und Arsen.

Luftabschließende Zuschläge (Deckmittel). Verknistertes, möglichst sulfatfreies Kochsalz, schmilzt leicht und dünn ein und spült an den Gefäßteilchen haften bleibende Metallteilchen ab, verdampft in Rotglühhitze. —

Schmelzpunkte einiger Reagentien. $Na_2S_2O_7$ bei 197, $AgNO_3$ 224, $NaNO_3$ 310, $Ba(NO_3)_2$ 592, KCl 740, $CaCl_2$ 755, NaCl 772—960, $BaCO_3$ 795, Na_2CO_3 810, $SnCl_2$ 840, $BaCl_2$ 847, Na_2SO_4 867, K_2CO_3 885, $Na_4P_2O_7$ 957, K_2CrO_4 975, K_2SO_4 1015 °C. — Zersetzungstemperaturen: $MgCO_3$ 680, $FeSO_4$ 700, $CaCO_3$ 790, $MnSO_4$ 990, $MgSO_4$ 1160 ° C. $MgCl_2$ gibt bei 117 ° C bereits Chlor ab, $CaCl_2$ noch nicht.

Reagentien für nasse Proben. Es kommen hauptsächlich zur Verwendung:

Bei gewichtsanalytischen und kolorimetrischen Proben: Säuren (Salz-, Schwefel-, Salpeter-, Essigsäure, Königswasser), Basen und Salze (Ätzalkalien, Alkalikarbonate, Kaliumchlorat, Eisensulfat, Schwefelnatrium usw.); Metalle zum Fällen (Eisen für Kupfer in 30—35 mm langen und 2—3 mm dicken Drahtstiften oder als Pulver; Zink in Gestalt von solchen Stiften und von

Granalien, sowie in Pulverform als Reduktionsmittel für Eisenlösungen usw.; Kupfer, am reinsten galvanisches; Brom zum Aufschließen von Sulfureten, Goldverbindungen u. a. Wasserstoffsuperoxyd zur Bestimmung von Chrom, Mangan, Eisen usw.

Bei volumetrischen Proben: Kaliumpermanganat (Chamäleon), $KMnO_4$ (lichtempfindlich). Schwefelnatrium. Cyankalium, Chlorbarium, Jodkalium, frei und mit aufgelöstem Jod, Natriumhyposulfit (Thiosulfat), Zinnchlorür, Eisenchlorid, Chlornatrium, Rhodankalium usw. — Als Indikatoren: Lackmustinktur usw. für Säuren und Alkalien; für Schwefel Eisen-, Nickel-, Bleisalze und Nitroprussidnatrium; für Jod Stärkekleister; für Eisenoxyd Rhodankalium usw.

Spezieller Teil.

Blei.

Erze. Bleiglanz, PbS mit 86,6% Pb, Weißbleierz, $PbCO_3$ mit 77,6% Pb, Bleivitriol (Anglesit), $PbSO_4$ mit 68,3% Pb, Pyromorphit (Grün- und Braunbleierz), $3 Pb_3P_2O_8 + PbCl_2$ mit 76,3% Pb, Rotbleierz, $PbCrO_4$ mit 63,2% Pb, Gelbbleierz, $PbMoO_4$ mit 57% Pb, Mimetesit, $3 Pb_3As_2O_8 + PbCl_2$ mit 69,7% Pb.

Trockene Proben. Die Resultate derselben sind ungenau wegen Verschlackbarkeit und Flüchtigkeit des Bleies, begünstigt durch die Anwesenheit anderer flüchtiger Substanzen (Arsen, Zink, Antimon), sowie wegen möglicher Verunreinigung des Bleies durch andere Metalle (Kupfer, Antimon, Arsen, Wismut). Größtes Ausbringen z. B. aus reinem Bleiglanz 85,25%, bei unreinerem Verluste bis 5% und mehr. Auswägen der Könige meist von 1 zu 1%, Angabe nur ganzer Prozente oder nur Gehalte von 5 zu 5%.

Die Auswahl der Probiermethode hängt davon ab, ob das Blei geschwefelt oder oxydiert und ob die Substanz rein ist oder mehr oder weniger Erden und fremde Schwefelmetalle enthält.

Geschwefelte Substanzen.

Bleiglanz usw. ohne fremde Schwefelmetalle (ZnS, FeS, Cu_2S, Sb_2S_3, As_2S_3). **Niederschlagsprobe:** Zerlegung durch Alkalien allein (Oberharzer Pottaschenprobe, Zyankaliumprobe) oder gleichzeitig durch Eisen (Proben im eisernen Tiegel oder in Tontiegeln) bei folgenden Reaktionen:

Schon in niedrigerer Temperatur Zerlegung des Schwefelbleies durch Alkalien ($7 PbS + 4 K_2CO_3 = 4 Pb + 3 (K_2PbS_2) + K_2SO_4 + 4 CO_2$), Zersetzung des sonst in die Schlacke gehenden Schwefelsalzes, K_2PbS_2, entweder durch Eisen bei höherer Temperatur [$3 (K_2PbS_2) + 3 Fe = 3 Pb + 3 (K_2FeS_2)$] oder wie bei der Oberharzer Pottaschenprobe durch passenden Luftzutritt in niedrigerer Temperatur (Kalttun), wobei das K_2S des Schwefelsalzes vollständig in K_2SO_4, das PbS aber nur teilweise in $PbSO_4$ übergehen soll, um dann bei

Steigerung der Hitze (Heißtun) das noch rückständige PbS durch das $PbSO_4$ zu zersetzen ($PbS + PbSO_4 = 2\,Pb + 2\,SO_2$). In ersterem Falle begünstigt ein Kohlengehalt (schwarzer Fluß, Mehl, Weinstein) die Entschwefelung.

Reicher Bleiglanz mit wenig Erden.

Probe im eisernen Tiegel (belgische Probe). Die beste Bleiprobe mit 84,25—85,25 % Bleiausbringen (also etwa 1—2, bisweilen nur 0,5 % Bleiverlust) aus reinem Bleiglanz mit 86,6 % Pb wegen Anwendbarkeit einer größeren Einwage und schnellerer Ausführbarkeit bei niedrigerer Temperatur infolge guter Wärmeleitung des Eisentiegels; Zunahme der Bleiverluste bei größerer Erdenmenge (nach Percy) bei 10—90 % kohlensaurem Kalk 1,80—7,90, bei 10—90 % Kieselsäure 1,18—35,10 % wegen Bildung größerer Schlackenmengen. Seltener Schmelzen ohne alle Zuschläge (Flintshire) als mit alkalischen Zuschlägen. Ein Kohlezusatz (schwarzer Fluß, Mehl, Weinstein) wirkt der Bleioxydation entgegen, trägt zur Reduktion anwesenden Bleikarbonates und Bleisulfates bei und verhütet die Oxydation des Schwefeleisens zu oxydiertem Eisen, welches die Tiegelwände stark angreift und beim Ausgießen leicht Bleiteilchen zurückhält. Für Schwerspat ist Flußspat ein gutes Schmelzmittel. Silber und Gold gehen ins Blei, Zink und Eisen gelangen nur in Spuren ins Blei, meist in die Schlacke, Kupfer teilt sich zwischen Blei und Schlacke, Antimon geht reichlich ins Blei, Arsen verflüchtigt sich teils, geht wenig ins Blei und bildet mit Eisen großenteils Speise.

Eintragen von 50 g Erz in den zwischen Koks im Windofen oder im Gasofen erhitzten dunkelrotglühenden Eisentiegel, nachdem derselbe aus dem Gasofen genommen, Zusatz von 50—100 g schwarzem Flusse oder Pottasche mit 15—20 % Mehl, darauf 2—3 g Borax, dann 5 mm starke Kochsalzdecke. Einsetzen des beschickten Tiegels in den Windofen zwischen den dunkelrotglühenden Koks, Bedecken des letzteren, allmähliche Steigerung der Temperatur bis zur völligen Rotglut während etwa 5 Minuten, Erhalten dieser Temperatur bis zum ruhigen Flusse ohne Aufschäumen (3—5 Minuten), Untertauchen etwa noch obenauf schwimmender Bleikörnchen usw. mit einem Eisenspatel oder Holzstab, Schließen des Ofens noch ein paar Minuten, Herausnehmen des Tiegels, etwas Abkühlenlassen, Ausgießen seines Inhaltes in einen angewärmten, mit Graphit ausgeriebenen Einguß (zu heiß gegossen, bleibt leicht eine dünne Bleihaut am Eisen sitzen, zu kalt ausgegossen oder bei zu kaltem Eingusse verbreitet sich das Blei teilweise über die Schlacke ohne Entstehung eines gut geformten Königs), Abkühlen und Umkehren des Eisengusses, rasches Abschlagen der harten, schwarzen und matten Schlacke, damit sie nicht feucht wird und sich nicht minder gut abscheidet, vom Bleikönige, Abbürsten desselben mit heißem Wasser oder verdünnter Schwefelsäure, Trocknen und Wägen; nochmaliges Schmelzen der Schlacke mit etwas Pottasche und Mehl oder schwarzem Flusse während 10—12 Minuten, dann Ausgießen.

Dauer der Charge vom Eintragen des Erzes in den Tiegel an bis zum ersten Ausgießen 10—15 Minuten. Die eisernen Tiegel halten 40—50 Schmelzungen aus. Auf manchen Hütten probiert man nach diesem Verfahren auch kupferfreie Bleisteine, ärmere Erze und Schlacken. — Zu dem möglichst genauen Resultate führt auch folgendes Verfahren: Einbringen von etwas Fluß (Gemisch von 1 Weinstein, 4 Borax und 7 Soda) in den rotglühenden Tiegel, darauf 25 g Erz oder Schlacke, dann Fluß an die Wandungen des Tiegels und über das Erz, Einsetzen des Tiegels auf eine Lage glühenden Kokses im Windofen, Umgeben des Tiegels mit kleinerem gleichmäßigen Koks bis zum Rande, nach beendigtem Aufschäumen Zusatz von etwas Fluß zum Abspülen der Tiegelwände von Bleikörnchen, Ausgießen der ruhig schmelzenden Masse nach dem Aufstoßen des Tiegels in einen angewärmten gußeisernen Einguß, Aufstoßen des umgekippten entleerten Tiegels auf eine Eisenplatte zur Gewinnung noch darin befindlicher Bleikörnchen, Ausreiben des Tiegels mit einem Messer, Erkaltenlassen desselben so lange, daß der untere Teil noch glüht, und Einbringen einer neuen Probe. Auswägen der Könige auf $^1/_{10}$ %, gestattete Differenz zwischen Probe und Gegenprobe 1 %.

England (Flintshire); 500 Grain (32,4 g) reicher Bleiglanz, 500 Grain Soda und 50 Grain Weinstein; ärmere Erze 350 Grain Soda, 150 Grain Borax und 50 Grain Weinstein; Mengen des Erzes mit $^3/_4$—$^4/_5$ der Flußmenge in der langschnauzigen Mengkapsel, Schieben des Gemenges in den vorderen Teil derselben, den Rest des Flusses dahinter, dahinter den Borax, vorsichtiges Einschütten des Ganzen in den aus dem Ofen genommenen dunkelrotglühenden Tiegel und Schmelzverfahren, wie oben angegeben; Schmelzen der Schlacke mit 20—30 Grain Soda und 5—10 Grain Weinstein, nachdem dieselbe wohl beim Ausgießen mittels eines Holzstabes im Tiegel zurückgehalten; Ausbringen von reinem Bleiglanze 84,25 bis 85,25 %, Differenz zwischen den Proberesultaten nahe dieselbe bei Erzen vom höchsten bis zu 50 % Gehalt, bei ärmeren größer. — Ausbringen beim Schmelzen von 10 Unzen Troy (311 g) in eisernen bedeckten Schalen in einer Schmiedeesse ohne Flußmittel in Wales und Flintshire 75—82 % Pb aus reinem Bleiglanze. — Bleiberg in Kärnten: 50 g Erz, 2 Eßlöffel voll Fluß (3 Weinstein, 2 Salpeter, 1 Borax), Decke von gestoßenem Glase oder Kochsalz, Schmelzen 12—15 Minuten usw. — Belgien: 10 g Bleiglanz mit 28 g Soda und 5 g Borax oder 10 g Soda und 10 g Weinstein. — Tarnowitz: Schmelzen von 50 g Bleiglanz mit 20 g eines Gemenges aus 8 Teilen Pottasche und 1 Teil Mehl und 10 g Boraxglas, Auswägen des Königs bis auf Centigramme, Differenz nicht über 1,5 %, Abtreiben des Bleikönigs und Wägen des Silberkornes bis auf $^1/_{10}$ mg bei 1 mg höchster Differenz. — Mechernich: 25 g Erz mit 150 Borax und 100 g Soda und Weinstein zu gleichen Teilen; bei Schlacken mehr Borax, bei kupferfreien Bleisteinen mehr Soda. — Auf rheinisch-west-

fälischen Hütten: Mengen von 20 g Bleiglanz im Tiegel von 12 cm Höhe mit ²/₃ eines Flußmittels aus 20 % Soda, 20 % Weinstein und 60 % Borax, ¹/₃ des Flußmittels als Decke und Schmelzen im achteckigen Windofen mit Koks. — Auf Oberharzer Hütten: Schmelzen des Bleiglanzes mit Pottasche und Mehl bei Kochsalzdecke im eisernen Tiegel im Muffelofen. — Lowe empfiehlt, statt 10—15 Minuten nur 5 Minuten bei größerer Hitze zu schmelzen, wo man dann aus Bleiglanz 83—83,7 % Blei ausbringt gegen sonst 82,5 %. — W. Witter benutzt einen Fluß bestehend aus 72 Teilen Soda, 40 Teilen Borax und 9 Teilen Weinstein. Er mischt 25 g Erz mit 30 g Fluß, gibt eine Decke von 15 g Fluß und trägt nach dem Einschmelzen nochmals 15 g Fluß ein. — I. Flath verschmilzt 25 g Erz mit 60 g Fluß, der aus 70 % Soda, 28 % Borax und 2 % Weinstein besteht.

Cyankaliumprobe im Tontiegel. Läßt sich bei niedrigerer Temperatur (anfangs Dunkelrotglut, zuletzt etwas höhere Temperatur bei etwa 20 Minuten Gesamtdauer) in kleinen oder hohen, möglichst dichten Bleischerben ausführen und gibt ein gutes Ausbringen, namentlich bei armen Erzen, ist aber kostspieliger als die vorige; das Cyankalium ist giftig und hängt sich leicht an die poröse Tiegelmasse, so daß bei nicht hinreichendem Cyankalium der blank werdende König sich oxydieren kann. Fremde Metalle werden auch leicht reduziert und verunreinigen den Bleikönig.

Beschickung nach Levol: 100 Teile Bleiglanz, 100 wasserfreies Blutlaugensalz, 50 Cyankalium; nach Radisson: 10 g Erz, 15 g eines Gemenges von 100 Blutlaugensalz und 50 Cyankalium nebst etwas Soda; nach Ricketts: 10 g Erz, 20—25 g Cyankalium und Kochsalzdecke, oder 10 g Erz, 20 g Blutlaugensalz, 10 g Cyankalium und Kochsalzdecke, 12—15 Minuten Schmelzen bei niedrigerer Temperatur, Ausbringen 78,5—79,1 %; nach Brown: 10 g Erz und 30 g Cyankalium oder 5 g Erz und 15 g Cyankalium, oxydische Produkte 5 g mit 30 g Cyankalium.

Bleiglanz mit mehr Erden.

Proben mit reduzierendem Flußmittel und Eisen im Tontiegel. Während auf deutschen Hütten gewöhnlich als reduzierendes Flußmittel ein Gemenge von Pottasche mit etwa 20 Mehl (seltener schwarzer Fluß) bei Zusatz von Eisen in Gestalt eines Stückchen dicken Eisendrahtes angewandt wird, von welchem demnächst nach dem Erkalten und Aufschlagen der Probe das Blei abgehämmert wird, wenden amerikanische (auch englische) Probierer als Flußmittel ein Gemenge von Natriumbikarbonat und Weinstein an, stecken als Entschwefelungsmittel einen Nagel in die Beschickung, ziehen nach eingetretenem dünnen Flusse denselben unter Abschleudern daran sitzenden Bleies heraus und gießen den Inhalt des Tiegels aus. Während bei dem ersteren Verfahren durch die allmähliche Abkühlung die Absonderung des Bleies aus der Schlacke begünstigt werden soll, dagegen hierdurch Zeitverlust stattfindet und das Abtrennen des Bleies vom Eisendraht umständlich ist, so

erhält man bei dem amerikanischen Verfahren einen von der Schlacke leicht zu trennenden König, und das Flußmittel wird sehr dünnflüssig, so daß der eiserne Nagel gut zur Wirkung kommt und an Zeit gespart wird. Das Natriumbikarbonat ist reiner als Pottasche, und sein Natrongehalt gibt mit dem Kali des Weinsteins eine leicht- und dünnschmelzige Masse.

Deutsche Probe mit Pottasche und Mehl (schwarzem Fluſs) und Eisendrahtabschnitt. Bei dem größeren Erdengehalte entstehen mehr Schlacken, welche beim Ausgießen mehr Bleikörnchen im Tiegel zurückhalten können, die sich beim Abkühlen der Massen im Tontiegel besser absetzen. Bleiverlust 2--3 %. Anwendung von hohen Bleischerben und dann Schmelzen im Muffelofen oder von Bleituten und Schmelzen im Muffel- oder Windofen, in letzterem mit Ersparung an Brennmaterial bei bequemerer Arbeit. Bei Anwesenheit von geringen Mengen Schwefelmetallen wohl etwas Abrösten des Erzes oder Glühen in einer bedeckten Tute zur Verflüchtigung von Schwefelarsen oder Schwefel aus Schwefelkies usw. Bei solchen unreinen Erzen zieht man die Tontiegelprobe der Probe im eisernen Tiegel vor. **Beschickung**: 5 g Bleiglanz zu unterst, darauf ein 4—5 mm dickes und bis 9 mm langes Stück Eisendraht (je nach dem Bleigehalte kürzer oder länger, etwa 25—30 % vom Erzgewichte), darauf 15 g schwarzer Fluß (oder Pottasche mit 20—25 % Mehl), bei basischen Gangarten noch 2—3 g Borax (ein Probierlöffel voll), etwa 0,3 g Kolophonium, 5 mm starke Kochsalzdecke und zu oberst ein haselnußgroßes Stückchen Kohle zur Erhaltung einer reduzierenden Atmosphäre. Langsames Erhitzen im Muffelofen bis zum Aufhören der bei Verkohlung des Mehles entstehenden gelben Flamme, stärkeres Erhitzen, wobei zuckende Flämmchen von Kohlenoxyd erscheinen (das Flammen), ohne daß ein zu starkes Aufschäumen stattfindet (daher sehr vorsichtiges Feuern, namentlich bei den niedrigen Bleischerben), nach Aufhören des Flammens und Schäumens ½—¾ stündige Hitze behufs Zersetzung des Schwefelsalzes durch Eisen. Schmelzzeit in Windöfen nach dem Durchschlagen der Flamme 25—30 Minuten bei bedeckter Tute. Herausnehmen der von Kochsalzdämpfen stark rauchenden Proben, Abkühlenlassen, Entschlacken, Breithämmern des Bleies, wobei das daran haftende Eisen abspringt, Abbürsten des mit Schwefeleisen überzogenen Bleies und Wägen. Kennzeichen für gut geratene Proben: noch vorhandenes Eisen am Blei, ohne daß sich letzteres darumgelegt hat (deshalb nicht zu feiner Eisendraht), gut geschmolzene Schlacke, geschmeidiges, nicht sprödes, schwefelhaltiges Bleikorn, Übereinstimmen der Proben auf etwa 1—3 %, je nach der Reichhaltigkeit.

Freiberg: 1 Ztr. Erz, 0,75—1,5 g Eisendraht, 7,5—9,4 g schwarzer Fluß oder Pottasche und Mehl, 1,7 g Borax, etwa 0,22 g Kolophonium und bei basischen Gangarten 60—70 Pfund (2,25—2,63 g) Glas, 5 mm Kochsalzdecke, Erhitzen der Bleituten im Muffelofen. — Příbram: 0,5 g roher Weinstein unten in der Tute, darauf

Eisendraht, dann 5 g Bleiglanz, 12 g schwarzer Fluß und Kochsalzdecke, Erhitzen 20—25 Minuten im schwachglühenden Steinkohlenwindofen bis zum Niedergehen der Schmelzmasse, Nachschüren, wobei die Proben während 20—25 Minuten stark Gas entwickeln (kochen), dann noch 5 Minuten Feuern; Ausgleichdifferenzen bei Erzen mit 0—50% Pb = 2%, bei über 50% Pb 3%. — Oberharz wie Freiberg; auch Proben im Eisentiegel unter der Muffel.

Amerikanische Probe mit Natriumbikarbonat, Weinstein und Eisennägeln. Das Schmelzen geschieht meist mit größeren Mengen Erz in glatten französischen oder englischen Tiegeln, im Windofen oder Muffelofen und Entleeren der flüssigen Proben in angewärmte Eingüsse.

Leadville: Schmelzen von 5 g Erz mit 15 g Fluß (4 Natriumbikarbonat, 1 Borax, 1 Weinstein, 1/2 Mehl) und eisernem Nagel im Muffel- oder Tiegelofen, Auswägen des Königs in Gramm und dessen Bruchteilen, Multiplizieren des Gewichtes mit 20 zur Berechnung der Prozente. — Dacota: Mengen von 10 g Bleierz im Mörser oder französischen Tiegel mit 30—35 g (einem guten Eßlöffel voll) Soda, 2 1/2—3 g Weinstein und 7 g (einem Teelöffel gut halb voll) Boraxglas, Einstecken eines eisernen Nagels, Kochsalzdecke, Schmelzen im Muffel- oder Windofen und Ausgießen nach Entfernung des Nagels mit einer Zange. Bei arsenhaltigem Erz sitzt Speise fast rein über dem Bleikönig. Bei geringem Antimongehalt wendet man zur Verschlackung desselben besser Pottasche und Mehl an, bei größerem dagegen obige Beschickung und bestimmt dann das Blei analytisch in dem Hartblei. — Nach Brown: 10 g Erz, 25 g Natriumbikarbonat, 10 g Pottasche, Eisennägel, Kochsalzdecke oder 10 g Erz, 35 g schwarzer Fluß, Eisennagel, Kochsalzdecke und Schmelzen im Windofen; Schmelzen im Muffelofen: 10 g Erz, 15 g Natriumbikarbonat, 10 g Pottasche, 7 g Weinstein, 3 g Boraxglas, 5 g Mehl, 2 Nägel, Kochsalzdecke. — Nach Hofman: 10 g Bleiglanz, 15 g Natriumbikarbonat, 10 g Pottasche, 3 g Boraxglas, 7 g Weinstein, 5 g Mehl, 2 Nägel; unreiner Bleiglanz 5 g, 15 g Natriumbikarbonat, 5—10 g Pottasche, 5 g Boraxglas, 4 g Weinstein, 1—3 Nägel, Kochsalzdecke. — England: Erz- und Flußmengen wie bei Proben im eisernen Tiegel, Erz mit 3/4—4/5 Flußmittel in einen hessischen Tiegel getan, Rest des Flusses darauf, Einstecken eines hufeisenförmigen Streifens Schmiedeeisen, allmähliches Erhitzen während 20—25 Minuten, mehrmaliges Herumbewegen des Eisens, nach Eintritt dünnen Flusses Herausnehmen des Tiegels, Entfernen des von Bleikörnchen freien Eisens, Erkaltenlassen, Ausgießen und Entschlacken des Königs, welcher bei zu gering gewesener Hitze hart ist, ähnlich wie Bleiglanz glänzt, und wobei die Schlacke unten mit einer glänzenden Haut überzogen ist. Ausbringen 82—83% Pb. — New York: 10 g Erz, 25 g schwarzer Fluß, 3 Schleifen Eisendraht zum Herausnehmen nach dem Schmelzen, Kochsalzdecke. Ausbringen 78,4—78,6% von reinem Bleiglanz, Differenz der Proben 1—2%.

Ilsemannsche (Oberharzer) Pottaschenprobe. Dieselbe beruht auf den S. 48 angegebenen Reaktionen und erfordert einen Muffelofen, gestattet wegen Fehlens von Kohle in der Beschickung die Anwendung kleiner Bleischerben, von denen eine größere Zahl in der Muffel Platz findet; die Resultate sind aber unsicherer, und das Ausbringen etwas geringer als bei den vorherigen Proben, weil der Erfolg von der Zeit des Kalttuns abhängt, für die kein anderes Anhalten als die Erfahrung vorhanden (Ausprobieren, bei welcher Zeit des Kalttuns das meiste Blei erfolgt), deshalb besonders nur anwendbar bei sich immer gleichbleibenden, einmal gekannten Erzen. Probe meist verlassen. **Beschickung:** 12,5—15 g Pottasche in einen kleinen Bleischerben getan, 5 g Bleiglanz zugefügt, mit dem Mengspatel gut umgerührt, bei basischen Erden 1 Probierlöffel voll Boraxglas darauf, 5 mm dicke Kochsalzdecke. Einsetzen in den stark glühenden Muffelofen, starkes Erhitzen (25—35 Minuten) bei geschlossener Muffelöffnung bis zum eintretenden Fluß (wenn keine Ansätze am Rande mehr wahrnehmbar, wobei die Reaktion $7 PbS + 4 K_2CO_3 = 4 Pb + 3 (K_2S + PbS) + K_2SO_4 + 4 CO_2$ stattgefunden hat), Öffnen der Muffel bei nachgelassener Feuerung (Kalttun) etwa 10—15 Minuten, bis die Scherben dunkel aussehen und von verdampfendem Kochsalze nur noch schwach rauchen, um das Schwefelsalz durch Oxydation zu zersetzen (Umwandlung des K_2S in K_2SO_4 und eines Teiles des PbS in $PbSO_4$), dann 10—15 Minuten Heißtun bei geschlossener Muffel zur Zersetzung des noch geschwefelten Bleies durch das gebildete Sulfat ($PbS + PbSO_4 = 2 Pb + 2 SO_2$), Herausnehmen der Scherben, Erkaltenlassen und Entschlacken. Gut geratene Proben zeigen vollständig geschmolzene Schlacke und einen bleigrauen, nicht sehr blanken König, weil bei glänzendem die Hitze zu groß war. — Bei einem Antimongehalte: 10 g Erz, 35 g Pottasche, 1 g Salpeter und Kochsalzdecke, 30 Minuten Schmelzen, 10 Minuten Kalttun, 10 Minuten Heißtun.

Bleiglanz mit sehr viel Erden (z. B. Fluthafter). Ausführung der englischen Probe (S. 53) mit hufeisenförmigen Eisenblechstreifen, nur Anwendung kräftigerer, den Tiegel allerdings stärker angreifender Solvierungsmittel (Ätzalkalien) und größerer Einwagen, als: 100 g Probiergut, 100—150 g Ätznatron, 150—250 g kalzinierte Soda oder Pottasche, Kochsalzdecke, Blechhufeisen 25 mm breit und 4 mm dick; Schmelzzeit 1—1½ Stunden bis zum völligen Flusse, und bis das Eisen frei von Bleikügelchen.

Schwefelblei mit fremden Schwefelmetallen (Bleiglanz mit Zinkblende, Schwefelkies usw., Bleistein usw.),

Röstreduktionsprobe. Ungenau wegen leichter Verschlackung von Bleioxyd und Reduktion fremder Metalloxyde, deren Metalle das Blei verunreinigen; deshalb vielfach der Schwefelsäureprobe gewichen (Rammelsberger Hütten am Unterharz).

Rösten von 5 g Erz auf dem Röstscherben, reduzierend-solvierendes Schmelzen des Oxyde und Bleisulfat, auch wohl Erden

enthaltenden Röstgutes bei nicht zu hoher Temperatur zur Reduktion des Bleioxydes und zum Verschlacken der fremden Metalloxyde und Erden (bei zu hoher Temperatur reduzieren sich auch viel andere Metalloxyde), entweder im hohen Bleischerben im Muffelofen oder in der Bleitute im Muffel- oder Windofen mit 7,5—15 g Pottasche und Mehl oder schwarzem Flusse, im Probiergefäße gemengt, darauf 1,25—1,5 g Glas (1 Probierlöffel voll), 0,25—0,5 g dicker Eisendraht, 1,25—1,5 g Borax (1 Probierlöffel voll), Kochsalzdecke mit aufgelegtem Kohlenstückchen; vorsichtiges Erhitzen wegen starken Aufblähens, Schmelzzeit nach dem Abflammen im Muffelofen 20—30 Minuten, im Windofen nach dem Durchschlagen der Flamme 15—20 Minuten. Nötigenfalls Abschneiden geringer Mengen Blei von dem damit gewogenen Eisen, Wiederwägung des Eisens und Bestimmung des Bleies durch die Differenz.

Ungarn: 10 g geröstetes Erz, beschickt mit 11,5 g schwarzem Flusse, und darauf 15—20 g Kochsalz als Decke, bei scharfem Feuer ½ Stunde unter der Muffel geschmolzen; Erfolg von 10—12 % Pb weniger als nach der Probe mit Eisen; größeres Ausbringen bei Zusatz von Kohlenstaub beim Rösten, dann aber unreineres Korn. In Schemnitz werden nach Balling bei der Röstreduktionsprobe nachstehende ausgleichbare Differenzen gestattet: Bei einem Bleigehalt bis 30, bis 40 und über 40 % bzw. 2, 4 und 6 %; im Klausenburger Bergdistrikt bei Gehalten bis 25 %, bei 25,25—50 % und darüber bzw. 2, 4 und 6 %.

Schwefelsäureprobe (combinierte trockene und nasse Probe). Gibt genauere Resultate als die vorige Probe wegen Beseitigung der fremden Metalle vor dem Schmelzen, bei welch' letzerem aber immer ein Bleiverlust stattfindet.

Zersetzen von 5—10 g des möglichst fein geriebenen Erzes im Erlenmeyerkolben unter Erwärmen durch wenig Königswasser, Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure, Eindampfen zur Trockne, Digerieren mit verdünnter Schwefelsäure, Filtrieren, Auswaschen, Entwässern des Filters zwischen Fließpapier, Trocknen des Filters nebst Rückstand (Bleisulfat und unlösliche Erden, Ton usw.) auf dem Röstscherben unter der Muffel, wobei in möglichst niedriger Temperatur zuletzt das Filter verascht wird, Aufreiben der Masse, Beschicken mit 15 g schwarzem Flusse (1 Salpeter und 3 Weinstein) oder Pottasche und Mehl, dann 1—1,5 g Eisen im hohen Bleischerben, langsames Erhitzen unter der Muffel und darauf folgendes Schmelzen 15—20 Minuten lang nach dem Abflammen; oder auch Schmelzen im eisernen Tiegel mit Soda, Borax und Weinstein. — Bei einem Antimongehalte des Probiergutes, welcher als antimonsaures Bleioxyd teilweise beim Bleisulfat bleibt: Aufschließen mit starker Salpetersäure unter Zusatz von etwas Weinsäure, Neutralisieren mit Soda, Ausziehen des Antimons durch Digestion mit schwefelhaltiger Schwefelnatriumlösung etwa ½ Stunde lang, Filtrieren, Auswaschen und Behandeln des Rückstandes nach Art der gewöhnlichen Schwefelsäureprobe.

Oxydierte Substanzen.

Bleioxyd ohne Erden (Glätte, Mennige, Abstrich usw). Schmelzen bei nicht zu hoher Temperatur von 5 g Probiergut mit 12,5—15 g Pottasche, mit 30—35 % Mehl oder schwarzem Flusse (bei einem etwaigen Schwefelgehalte noch mit 0,25—0,5 g Eisendraht), mit Kochsalzdecke und Kohlenstückchen obenauf wie bei der Röstreduktionsprobe (S. 54); Schmelzzeit nach dem Abflammen im Muffelofen 20—25 Minuten, nach dem Durchschlagen der Flamme im Windofen 13—15 Minuten.

Bleioxyd mit Erden (bleiischer Herd). Beschickung wie bei der vorigen Probe, nur Zusatz von 25—30 % und mehr Borax und Schmelzzeit 5—10 Minuten länger.

Für Oxyde und Karbonate empfiehlt Brown: 10 g Substanz, 15 g Natriumbikarbonat, 5 g Pottasche, 5 g Weinstein; oder 5 g Substanz, 10 g Natriumbikarbonat, 10 g Weinstein, 5 g Boraxglas, 5 g Mehl (nötigenfalls Eisennagel), bei kalkigen oder barytischen Erzen auf 1 Teil Erz 1½ Teil Borax und ¾ Mehl, bei manganhaltigen etwas mehr Borax und Mehl.

Bleioxydsalze, und zwar:

Weiſs-, Rot-, Grün- und Gelbbleierz. Beschickung wie bei der vorigen Probe, je nach Anwesenheit mehr oder weniger Erden Zusatz von 20—30 % Borax und bei arsenhaltigem Grünbleierze von 5—10 % Eisen zur Abscheidung von Arseneisen. Schmelzzeit 5—10 Minuten länger als bei „Bleioxyd ohne Erden“.

Beschickungen nach Percy für oxydische Erze: 500 Grains (gr) Erz, 350 gr Soda, 150 gr oder weniger Borax und 50 gr Weinstein, Schmelzen im eisernen Tiegel; Weißbleierz: 500 gr Erz, 500 gr Soda, 100 gr Weinstein und 30 gr Borax, Schmelzen im Windofen im Tontiegel während etwa 20 Minuten und Ausgießen; Grünbleierz: 300 gr Erz, 400 gr Soda, 20 gr Kohlenpulver, 30 gr Borax; oder 350 gr Soda, 100 gr Weinstein und 30 gr Borax; etwas Eisen; Schmelzdauer vom Einbringen der Charge bis zum Ausgießen 25—30 Minuten. — Nach Hofman: 10 g Bleikarbonat, 15 g Natriumbikarbonat, 5 g Pottasche, 5 g Weinstein oder 10 g Erz, 20 g Natriumbikarbonat und 5 g Weinstein; oder 5 g Erz, 10—15 g Natriumbikarbonat, 4 g Boraxglas und 6 g Weinstein.

Bleisulfat (Bleivitriol, Flugstaub, Geschur und Gekrätz, Flammofenrückstände, Abzug usw.). Beschickung wie bei der Schwefelsäureprobe (S. 55), nötigenfalls Verringerung der Eisenmenge bei wenig Schwefelsäure (z. B. bei Flugstaub und Abzug nur 10 %) und Zusatz von 20—30 % Borax bei anwesenden Erden.

Bleisilikate (Schlacken). Mengen von 10 g Schlacke, möglichst fein gerieben, und 15 g Pottasche mit 30—35 % Mehl im Probiergefäße, darüber bei sauren Schlacken 1—2 g Borax, bei basischen 2,5—5 g Borax oder zur Hälfte Glas und Borax, 0,25—0,5 g Eisen bei schwefelhaltigen, vorher nicht etwa gerösteten Schlacken, Kochsalzdecke und Kohlenstück; Schmelzen wie bei der Röstreduktions-

probe im hohen Bleischerben (Fig. 49, S. 36); oder in der Bleitute (Fig. 52, S. 37) im Muffelofen nach dem Abflammen bei sauren Schlacken 1—1 1/2 Stunde, bei basischen 3/4—1 Stunde, im Windofen in der Bleitute nach durchgeschlagener Flamme resp. 3/4—1 und 1/2—3/4 Stunden. Erfordernis ist völlige Dünnflüssigkeit der Schmelze (daher die längere Schmelzdauer), damit sich die Bleikügelchen vereinigen können. — Durch Ansammlung eines geringen Bleigehaltes in einer abgewogenen Menge zugesetzten Silbers erhöht sich das Bleiausbringen, wenn nicht Substanzen vorhanden sind, die ebenfalls ins Silber gehen.

Mengen von 5—10 g Schlacke mit 1—2 g aus Chlorsilber abgeschiedenem pulverförmigen Silber, der dreifachen Menge eines Gemisches aus 1 Teil Soda, 1 Teil Pottasche mit 20—30 % Mehl, nebst Borax in solcher Menge, wie die vorhandenen Erden zum Verschlacken nötig machen, und einer Kochsalzdecke, allmähliches Erhitzen im Muffelofen, Schmelzen nach dem Abflammen noch 45 bis 60 Minuten, Ermittelung des Bleigehaltes durch das Mehrgewicht des Silbers. — Auf amerikanischen Hütten mengt man 10 g Schlackenpulver mit 500 mg Feinsilberschnitzeln und 1 Teelöffel voll Flußmittel (16 Pottasche, 16 Natriumbikarbonat, 6 Weinstein und 4 Boraxglas) und gibt eine Decke von 1 1/2 g Boraxglas im 5 g-Batterseatiegel; oder Mengen von 10 g feingepulverter Schlacke mit einem Teelöffel voll Flußmittel (aus 16 Pottasche, 16 Natriumbikarbonat, 6 Weinstein, 4 Boraxglas) und 500 mg Feinsilber in einem 5 g (A_2) -Batterseatiegel, Bedecken mit 1 1/2 g Borax und Schmelzen in der Muffel; bei basischen Schlacken Zusatz von pulverisiertem, bleifreien Glase, bei sehr sauren von mehr Natriumbikarbonat. Leadville: 5 g Erz oder Schlacke mit 15 g Fluß (1 Borax, 4 Natriumbikarbonat, 1 Weinstein, 1/2 Mehl) und einem Eisennagel im Muffel- oder Tiegelofen geschmolzen und ausgegossen. — Aus Bleischlacken bringt man auf Harzer Hütten bei Silberzusatz 1/4 % Blei mehr aus. — Auf Eifeler Hütten werden beim Schmelzen von Schlacken mit 2/3 Soda und 1/3 Borax im eisernen Tiegel bei heller Rotglut im Windofen 0,4—0,6 % ausgebracht, wobei ein Verlust von 1—1 1/4 % Blei stattfindet, welchen man zu dem Gehalt des Proberesultates hinzurechnet. — Nach Hofman: 5 g Schlacke, 15 g Natriumbikarbonat, 0—5 g Pottasche, 6 g Boraxglas, 6 g Weinstein, 1 Nagel, 1 g Silber, Kochsalzdecke. — Schmelzen von 2 Ztr. mit der fünffachen Menge weißem Fluß (2 Weinstein und 1 Salpeter), etwas Borax und 50 Pfund Glätte oder 25 Pfund Feinsilber im Tontiegel; Gegenprobe mit gleicher Menge Glätte oder Feinsilber und weißem Fluß (Rotenbacher Hütte).

Bleilegierungen.

Dieselben müssen auf nassem Wege probiert werden.

Nasse Proben.

Gewichtsanalytische Proben.

Rößlers Probe: Erhitzen von 1 g antimon-, arsen- und kupferfreiem Bleiglanze (in solcher Menge, daß das darin enthaltene Blei nicht viel über 0,5 g beträgt) in einer etwa 30 mm weiten und 200 mm langen Proberöhre bei aufgesetztem Trichter mit der dreißigfachen Menge Salzsäure von 1,10 spezifischem Gewicht im Wasserbade auf etwa 70° C, Zusatz von 1 g bleifreien Zinkgranalien nach stattgehabter Zersetzung des Erzes behufs Abscheidung von möglicherweise Erden einschließendem Bleischwamm. Prüfung auf die vollständige Ausfällung des Bleies durch Zusatz eines Stückchens Magnesiumband von etwa 4 qmm Größe, welches beim Umschwenken zum Zeichen der vollständigen Bleiausfällung vollständig verschwinden muß, wenn dagegen ein schwarzes Bällchen von Bleischwamm sich oberflächlich ausscheidet, noch Zusatz von Magnesium, welches erst Zink und dieses dann Blei ausfällt; jedenfalls aber Erhitzen bis zum Aufhören einer Gasentwickelung durch noch nicht völlig gelöstes Zink unter öfterem Durchstechen des Bleischwammes mittels eines durch den Trichter eingebrachten Glasstäbchens; Zusammendrücken des Bleischwammes mittels letzteren, Abgießen der Flüssigkeit, Zusatz von etwas Wasser, Abstumpfen der Säure bis zur schwachsauren Reaktion mit Natrium- oder frisch gefälltem Kalziumkarbonat, Zusatz von genau abgewogenen 2 g Woodschen Metalles (20 Bi, 10 Pb, 5 Cd, 5 Sn), Andrücken des Bleischwammes mittels Glasstäbchen an dasselbe, Erhitzen des Glasröhrchens über einer kleinen Spiritusflamme, Umschwenken zum Zusammenfließen der Metalle unter Ausscheidung der im Bleischwamm enthaltenen Erden, Eintauchen der Proberöhre in kaltes Wasser, Ausspülen derselben, Trocknen und Wägen der herausgenommenen Legierung und zur Bestimmung des Bleigehaltes Abziehen des Gewichtes des zugesetzten Woodmetalles. — Bei einem Kupfergehalt des Erzes: Ausscheiden des Bleies zuvor als Sulfat, dann Umwandlung desselben in Bleischwamm mittels Salzsäure und Zinks; bei einem Antimongehalt: Abdampfen der salzsauren Lösung zur Trockne, Erhitzen des Rückstandes auf etwa 250° C. zur Verflüchtigung von Antimonchlorid, Auflösen des rückständigen Chlorbleies in heißer Salzsäure und Zersetzung durch Zink. Schulz und Lowe fällen das in Lösung gebrachte Blei durch Aluminiumblech, pressen den ausgewaschenen Schwamm und trocknen denselben.

Nach H. Nissenson und F. Crotogino kann man Blei- und Bleizinkerze durch konzentrierte Schwefelsäure aufschließen, indem man 1 g Erz mit 7 ccm konzentrierter Schwefelsäure so lange erhitzt, bis das Erz zersetzt ist. Nach dem Erkalten fügt man heißes Wasser hinzu, läßt absitzen und filtriert Bleisulfat und Gangart ab. Das Filtrat erhitzt man, leitet Schwefelwasserstoff ein, bis der Niederschlag sich zusammengeballt hat und filtriert. Den Niederschlag wäscht man mit heißem ausgekochten Wasser aus, digeriert ihn zur Entfernung des Arsens mit Ammonium-Karbonatlösung, behandelt nach dem Filtrieren den Rückstand mit 20 ccm

konzentrierter Schwefelnatriumlösung und bestimmt in dieser Lösung das Antimon elektrolytisch. Die zurückbleibenden Schwefelmetalle löst man in Salpetersäure und bestimmt Kupfer, Wismut und Kadmium nach den unten angegebenen Methoden (Analyse von Handelsblei). Das Filtrat von der Schwefelwasserstofffällung kocht man zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs, oxydiert mit Wasserstoffsuperoxyd, fällt Eisen, Mangan und Aluminium durch Ammoniak und bestimmt im Filtrat hiervon das Zink. Den Rückstand von Bleisulfat und Gangart behandelt man mit Weinsäure und Ammoniak, filtriert die Gangart ab und fällt im Filtrat das Blei durch Schwefelsäure, filtriert und wägt als $PbSO_4$. In das Filtrat leitet man zur Abscheidung eines Restes von Antimon Schwefelwasserstoff ein, löst den filtrierten Niederschlag in derselben Schwefelnatriumlösung, die man zur Lösung der Hauptmenge des Schwefelantimons benutzt hat, setzt 30 ccm Schwefelnatriumlösung hinzu und elektrolysiert wie unter Antimon S. 169 angegeben ist.

Elektrolytische Probe[1]). Dieselbe gestattet eine Trennung des Bleies von Cu, Au, Hg, Sb, Zn, Cd, Fe, Ni, Co, Mn und Al; Ag und Bi werden zum Teil mit niedergeschlagen. Die Lösung muß frei von Chloriden sein und darf nur wenig Schwefelsäure enthalten. Das Blei scheidet sich aus salpetersaurer Lösung als braunes wasserhaltiges Dioxyd auf der Kathode ab, welches durch Erhitzen der Schale im Luftbad auf 200° wasserfrei gemacht wird. Da in glatten Schalen der Niederschlag leicht abblättert, benutzt man nach Classens Vorschlag innen mattierte Platinschalen. Die Ausfällung geht am schnellsten mit einer Stromstärke von 1—2 Ampère und 2,3—2,7 Volt Spannung für 100 qcm benetzte Fläche. Bei gewöhnlicher Temperatur soll die Lösung 20 Vol.-Prozent Salpetersäure (1,38 spez. Gew.), bei erhöhter Temperatur (60°) 10 Vol.-Prozent enthalten. Ist die Fällung beendet, — hat sich nach Zugabe von etwa 20 ccm Wasser die unbenetzte Schalenfläche nach einer 1/4 Stunde durch Abscheidung von PbO_2 nicht braun gefärbt — so unterbricht man den Strom, gießt die Flüssigkeit schnell aus, spült die Schale einige Male mit kochendem Wasser und zuletzt mit absolutem Alkohol aus, trocknet im Luftbad bei 200° und wägt nach 1/2 Stunde. Das Bleidioxyd kann man durch heiße, verdünnte Salpetersäure unter Zusatz von wenig Oxalsäure leicht lösen.

Medikus behandelt 0,5 g fein gepulverten Bleiglanz mit konzentrierter Salzsäure, versetzt die Lösung mit Kalilauge (1 : 3) im Überschuß und erhitzt einige Minuten auf 100°. Enthält das Erz Antimon, setzt man vor dem Erhitzen 1—2 g Weinsäure zu. Die erkaltete Lösung verdünnt man mit Wasser und leitet zur Ausfällung des Bleies Kohlensäure ein. Der Niederschlag wird filtriert, mit heißem Wasser chlorfrei gewaschen und auf dem Filter in verdünnter Salpetersäure (1 : 7) gelöst. Die Lösung wird, wie oben beschrieben, elektrolysiert. H. Nissenson und B. Neumann

[1]) Neumann, Die Elektrolyse als Hilfsmittel in der analytischen Chemie.

lösen 0,5 g Bleiglanz in 30 ccm Salpetersäure (1,4 spez. Gew.), kochen, verdünnen mit Wasser, filtrieren in eine Classensche Schale und fällen das Blei unter Erwärmen mit einem Strom von 2,5 Volt und 1 Ampère für 100 qcm benetzte Fläche in einer Stunde aus.

Maſsanalytische Methode.

Molybdatmethode von Alexander. 1 g Erz zersetzt man im Erlenmeyerkolben mit 15 ccm starker Salpetersäure, gibt 10 ccm Schwefelsäure dazu und dampft ein, bis reichlich Schwefelsäuredämpfe auftreten. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, erwärmt einige Zeit, filtriert, ohne den Niederschlag auf das Filter zu bringen und wäscht Filter und Kolben anfangs mit schwach schwefelsäurehaltigem Wasser und zuletzt mit reinem Wasser. Das Filter tut man in eine halbkugelige Porzellanschale. Das im Kolben befindliche Bleisulfat löst man in 25 ccm konzentrierter Ammoniumazetatlösung, verdünnt mit 100 ccm heißem Wasser und erhitzt bis zur vollständigen Lösung des Bleisulfats. Die Lösung gießt man nun in die Porzellanschale, erwärmt noch kurze Zeit, um das auf dem Filter befindliche Bleisulfat zu lösen, verdünnt mit ungefähr 150 ccm kochendem Wasser, säuert mit Essigsäure an, erhitzt zum Sieden und titriert wie bei der Titerstellung der Molybdatlösung.

Titerstellung: Man löst 300 mg Bleisulfat in einer halbkugeligen Porzellanschale in Ammonazetatlösung durch Erwärmen auf, säuert mit Essigsäure an, verdünnt mit Wasser zu ungefähr 250 ccm, erhitzt zum Sieden und läßt aus einer Bürette Ammoniummolybdatlösung zufließen. Von Zeit zu Zeit bringt man einen Tropfen auf einer mit Vertiefungen versehenen Porzellanplatte mit Tanninlösung (1 Teil Tannin in 300 Teilen Wasser gelöst) zusammen.

Sobald hierbei eine deutliche Gelbfärbung eintritt, ist die Ausfällung des Bleies vollendet.

Die Ammoniummolybdatlösung stellt man sich durch Auflösen von 9 g des käuflichen Salzes in 1 l Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak her.

Analyse von Handelsblei[1]).

Metallisch blanke Aushiebe (von möglichst vielen Barren einer Lieferung) oder blank geschabte Stücke werden kurze Zeit mit verdünnter Salzsäure erwärmt, mit heißem Wasser abgespült und schnell getrocknet. Man wägt 200 g genau ab und löst unter mäßigem Erwärmen in 500 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 und Zusatz von 500 ccm Wasser in einem 1,5 l fassenden, bedeckten Becherglase auf und läßt die Lösung 12 Stunden stehen.

Reinere Weichbleisorten geben eine vollkommen klar bleibende Lösung; ein beim Auflösen oder nach dem Stehen gebildeter Niederschlag von Bleiantimonat usw. wird abfiltriert. Seine Weiterbehandlung s. unten.

---

[1]) Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 5. Aufl. 2. Band. S. 260 u. f.



Nach Fernandez-Krug und Hampe wird die klare bzw. geklärte Lösung im Becherglase mit 62—63 ccm reiner Schwefelsäure versetzt und gut umgerührt. Nach dem Erkalten hebert man die klare Lösung in ein großes Becherglas ab, gießt etwa 200 ccm mit Salpetersäure angesäuertes Wasser zu dem Bleisulfat, rührt mit einem dicken Glasstabe gut um, läßt absetzen, dekantiert, wiederholt dies noch zwei- bis dreimal mit je 200 ccm angesäuertem Wasser und entzieht so dem Niederschlag die letzten Spuren der fremden Metalle.

Die mit den Waschwässern vereinigte abgeheberte Lösung (1,5—2 l) wird nicht eingedampft, sondern im Becherglase mit Ammoniak übersättigt, mit 25—50 ccm Schwefelammonium versetzt und 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Der Niederschlag, der außer den Schwefelverbindungen der fremden Metalle erhebliche Mengen von PbS enthält, wird abfiltriert, in einen geräumigen Porzellantiegel gespritzt und getrocknet. Inzwischen hat man den Rückstand von der Auflösung der 200 g Blei (s. oben) auf dem Filter in Salzsäure gelöst, der Lösung etwas Weinsäure und Wasser zugesetzt, Schwefelwasserstoff eingeleitet, abfiltriert und spritzt jetzt den antimon- und bleihaltigen Niederschlag ebenfalls in den Porzellantiegel, trocknet wieder und schmilzt mit dem sechsfachen Gewichte gleicher Teile Soda und Schwefelmischung.

Das Filtrat vom Schwefelammoniumniederschlage wird mit der Lösung der Schmelze in heißem Wasser vereinigt, mit Essigsäure angesäuert, wodurch die Sulfide von Arsen und Antimon mit viel Schwefel ausgefällt werden, und 3—4 Stunden auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Darauf wird der Niederschlag abfiltriert, mit stark verdünntem und mit wenig Essigsäure angesäuertem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, getrocknet, der freie Schwefel mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, die Schwefelverbindungen in Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst, vom ungelösten Schwefel abfiltriert (ganz kleines Filter, Auswaschen mit der Pipette), das Filtrat mit 0,5 g Weinsäure versetzt, mit Ammoniak neutralisiert, und die etwa 20 ccm betragende Flüssigkeit schließlich mit 10 ccm starkem Ammoniak (0,91 spez. Gew.) und 1—2 ccm Magnesiamischung (nicht mit Alkohol) versetzt. Nach 24 Stunden filtriert man das Magnesium-Ammoniumarsenat durch ein kleines Filter ab, wäscht mit verdünntem Ammoniak (1 Vol. von 0,91 spez. Gew. + 2 Vol. Wasser) aus, setzt Schwefelammonium hinzu, erwärmt, fällt das Antimonsulfid durch Übersättigen der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure aus, bringt es auf ein kleines Filter, löst es in erwärmtem Schwefelammonium, dampft die Lösung in einem tarierten Porzellantiegel ab, oxydiert den Rückstand mit starker Salpetersäure (Uhrglas auflegen), dampft ab, verjagt die Schwefelsäure über dem Finkener Turme, glüht den Rückstand stark und wägt ihn als SbO_2 $SbO_2 \cdot 0,7898 = Sb$.

Der vorher erhaltene Niederschlag von Magnesium-Ammonium-

arsenat wird in Pyroarsenat übergeführt und gewogen. $Mg_2As_2O_7 \cdot 0,4828 = As$.

In dem Rückstande vom Schmelzen des Schwefelammonniederschlages mit Soda und Schwefel und Auslaugen mit Wasser sind enthalten: Pb, Cu, Ag, Bi, Cd, Zn, Fe, Ni, Co und Mn als Schwefelmetalle. Man oxydiert ihn durch Erhitzen mit schwacher Salpetersäure (1 Vol. HNO_3 1,2 spez. Gew. + 2 Vol. Wasser), indem man das Filterchen in einer Porzellanschale ausbreitet, mit der Säure übergießt und ein Uhrglas auflegt. Dann filtriert man, wäscht aus, setzt zur Abscheidung des Bleies etwas Schwefelsäure zu der Lösung, dampft ab, nimmt mit wenig Wasser auf und filtriert das Bleisulfat ab. (Es muß ein erheblicher Überschuß von Schwefelsäure genommen werden, weil sonst leicht etwas Wismut beim Bleisulfat bleibt.)

Das Filtrat vom Bleisulfat wird mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser versetzt, eventuell auch Schwefelwasserstoff eingeleitet und einige Zeit mäßig erwärmt; Cu, Bi, Ag und Cd fallen aus, werden auf einem kleinen Filter gesammelt, das Fe, Zn, Ni usw. enthaltende Filtrat hiervon wird vorläufig beiseite gestellt.

Man oxydiert den Niederschlag wie vorhin mit verdünnter Salpetersäure, treibt die Salpetersäure durch Eindampfen mit einigen Tropfen Schwefelsäure aus, nimmt mit wenig Wasser auf, neutralisiert annähernd mit reinem Natron (aus Natrium hergestellt), setzt dann kohlensaures Natron und etwas reines Cyankalium hinzu und erwärmt mäßig. Entsteht hierbei ein Niederschlag (Wismut), so filtriert man denselben ab, wäscht aus, löst ihn in wenig Salpetersäure, fällt mit einem geringen Überschuß von Ammoniak, filtriert, löst in Salpetersäure, dampft die (jetzt schwefelsäurefreie) Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel ein, erhitzt den Rückstand zum schwachen Glühen und wägt ihn als Bi_2O_3 $Bi_2O_3 \cdot 0,8968 = Bi$.

Das cyankaliumhaltige Filtrat vom Wismutniederschlage wird mit noch etwas Cyankalium versetzt und dann mit einigen Tropfen K_2S-Lösung. Hierbei kann ein Niederschlag von Ag_2S und CdS entstehen, den man abfiltriert und in verdünnter, heißer Salpetersäure löst; zur Ausfällung des Silbers werden einige Tropfen Salzsäure zur Lösung gesetzt, das Chlorsilber abfiltriert, das Filtrat fast zur Trockne verdampft, etwa vorhandenes Kadmium durch Kochen mit Sodalösung gefällt, der Niederschlag auf einem Filterchen gesammelt, mit heißem Wasser ausgewaschen, in einigen Tropfen Salpetersäure gelöst, die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel eingedampft, und der Rückstand durch vorsichtiges Erhitzen bis zum Glühen in CdO übergeführt. $CdO \cdot 0,8754 = Cd$.

Das Filtrat von Ag_2S und CdS dampft man unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, Salpetersäure und einigen Tropfen Salzsäure fast zur Trockne, fällt das Kupfer aus der (wenn nötig filtrierten) Lösung durch Schwefelwasserstoff und bestimmt es als Cu_2S.

Die Zn, Fe, Ni usw. enthaltende Lösung wird in einem Steh-

kolben schwach ammoniakalisch gemacht, mit Schwefelammonium versetzt, der bis an den Hals gefüllte Kolben verkorkt und 24 Stunden oder länger stehen gelassen. Man filtriert erst nach dem vollständigen Absetzen des Niederschlages, säuert das vielleicht etwas Nickel gelöst enthaltende Filtrat mit Essigsäure an, setzt Ammoniumazetat hinzu, erwärmt es einige Stunden und filtriert S und NiS ab.

Den mit Schwefelammonium erhaltenen Niederschlag behandelt man gleich nach dem Abfiltrieren auf dem Filter mit einer Mischung von 6 Teilen gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser und 1 Teil Salzsäure von 1,12 spez. Gew., indem man die durchgelaufene Flüssigkeit mittels einer Pipette wiederholt auf das Filter bringt. ZnS und FeS gehen so in Lösung, während NiS und CoS auf dem Filter bleiben. Nach dem Trocknen wird dieses Filterchen zusammen mit demjenigen, auf welchem der NiS-haltige Schwefel (s. oben) gesammelt worden war, in einem Porzellantiegel eingeäschert, der Rückstand mit einigen Tropfen Königswasser erwärmt, die Lösung fast zur Trockne verdampft, mit wenig Ammoniak und Ammoniumkarbonatlösung versetzt, filtriert, mit Kalilauge in einer Platinschale bis zur vollständigen Austreibung des Ammoniaks gekocht, der minimale Niederschlag auf einem Filterchen gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und als NiO gewogen. $NiO \cdot 0{,}7858 = Ni$.

Nach dem Wägen prüft man qualitativ (in der Boraxperle vor dem Lötrohre) auf einen etwaigen Kobaltgehalt. Die beim Behandeln des Schwefelammoniumniederschlages mit H_2S haltiger verdünnter Salzsäure erhaltene Lösung von Zn, Fe, Mn dampft man ein, oxydiert durch einen Tropfen Salpetersäure, fällt mit Ammoniak, filtriert ab, löst die Spur Eisenhydroxyd nochmals in Salzsäure, fällt wieder mit Ammoniak, wäscht aus, trocknet, verascht das Filter und wägt das erhaltene Eisenoxyd. $Fe_2O_3 \cdot 0{,}6996 = Fe$.

Das ammoniakalische Filtrat von Eisenhydroxyd wird mit Schwefelammonium versetzt und mindestens 24 Stunden in gelinder Wärme stehen gelassen. Etwa abgeschiedene Flocken werden abfiltriert, ausgewaschen und sogleich auf dem Filter mit verdünnter Essigsäure behandelt, um etwa dem ZnS beigemischtes MnS in Lösung zu bringen. Man löst die Spur ZnS auf dem Filter in wenig Salzsäure, dampft die Lösung in einem gewogenen Platinschälchen zur Trockne, setzt etwas in Wasser aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd hinzu (das sich ohne wägbaren Rückstand verflüchtigen lassen muß), dampft zur Trockne, erhitzt allmählich zum starken Glühen und wägt den aus Zinkoxyd bestehenden Rückstand (Methode von Volhard). $ZnO \cdot 0{,}8035 = Zn$.

Die essigsaure Lösung dampft man ein, fällt etwa vorhandenes Mangan durch Kalilauge, filtriert, wäscht aus, trocknet das Filter, verascht es, glüht den Rückstand stark bei gutem Luftzutritt und wägt ihn als Mn_3O_4 $Mn_3O_4 \cdot 0{,}7205 = Mn$.

Analyse von Hartblei.

Antimon. 0,5—1 g zerkleinerte Substanz bringt man in einen Erlenmeyerkolben von 250 ccm Inhalt, löst darin 2 g Weinsäure in 15 ccm Wasser, bringt dann 4 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 dazu und erwärmt. Zu der klaren Lösung gibt man 4 ccm konzentrierte Schwefelsäure und filtriert nach dem Verdünnen mit etwas Wasser. Das Filtrat macht man mit Natronlauge alkalisch, gibt 80 ccm kaltgesättigte Natriumsulfidlösung hinzu, kocht auf, filtriert in eine gewogene mattierte Platinschale und elektrolysiert die 80° heiße Lösung mit einem Strom von 2 Ampère und 2—3 Volt Spannung. In der Lösung enthaltenes Arsen kann bis zu 0,2 % in das Antimon gehen, Zinn stört nicht. In 1—2 Stunden ist die Ausfällung beendet. Der Niederschlag wird ohne Stromunterbreitung mit Wasser ausgewaschen, einige Mal mit heißem Wasser nachgewaschen, mit absolutem Alkohol getrocknet, und der Alkohol auf einem heißen Wasserbad oder im Luftbad bei 90° verflüchtigt. Nach dem Wägen löst man das Antimon in verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von Weinsäure.

Titrimetrische Bestimmung. 1 g des möglichst fein gepulverten Hartbleies wird in einem Kolben mit 20 ccm Bromsalzsäure (gesättigte Lösung von Brom in rauchender Salzsäure) übergossen und unter öfterem Umschütteln gelinde erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist. Die Erwärmung darf nicht zu stark sein, da sonst das Brom sich verflüchtigt, ehe die Legierung vollständig gelöst ist. Nach dem Lösen kocht man, bis die entweichenden Dämpfe höchstens noch schwach gelblich gefärbt sind. Man läßt etwas erkalten, fügt unter Umschütteln in 2—3 Portionen erbsengroße Stücke von Natriumsulfit hinzu, kocht etwa 5 Minuten zur Austreibung der schwefligen Säure, setzt 20 ccm schwache Salzsäure hinzu, kocht auf und titriert die heiße Lösung mit Kaliumbromat-Lösung. Als Indikator setzt man einige Tropfen schwefelsaure Indigolösung zu, wiederholt dies, wenn die Färbung grüngelb geworden ist und titriert weiter bis zum Umschlag in gelb. Setzt man den Indikator von Anfang an zu der Lösung zu, so kommt es vor, daß die anfangs tiefblaue Farbe schwächer und schwächer wird, ohne den Übergang in Gelb deutlich zu zeigen. Man fügt dann nochmals 3 Tropfen Indigolösung hinzu und titriert, falls die Färbung nicht sofort verschwindet, weiter, bis der Umschlag eintritt. Es ist vorteilhaft, eine Vorprobe zu machen und wie eben beschrieben zu verfahren. Bei der zweiten Probe setzt man den Indikator erst zu, wenn der Endpunkt der Titration beinahe erreicht ist. Ein Zusatz von Weinsäure ist nicht nötig, da bei den angegebenen Säurekonzentrationen eine Ausscheidung von Antimonylchlorid nicht eintritt. Kupfermengen bis zu 0,5 % haben keinen Einfluß. Da die im Hartblei vorkommende Eisenmenge nur gering ist, so wirkt auch dieses nicht störend. Das Arsen wird beim Lösen in Bromsalzsäure als Arsenbromür verflüchtigt.

Eine Antimonbestimmung nach dieser Methode ist in $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde beendet.

Die Kaliumbromatlösung stellt man durch Auflösen von 2,7852 g bei 100° getrocknetem $KBrO_3$ in 1 Liter Wasser her. 1 ccm dieser Lösung entspricht 6 mg Sb. Die Reaktion vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$2 KBrO_3 + 2 HCl + 3 Sb_2O_3 = 3 Sb_2O_5 + 2 HBr + 2 KCl.$$

Kupfer. Den bei der elektrolytischen Methode erhaltenen Schwefelnatriumniederschlag, der das Kupfer als CuS enthält, löst man in Salpetersäure, filtriert und bestimmt das Kupfer elektrolytisch oder, wenn die Menge gering ist, kolorimetrisch.

Zinn. Die bei der Elektrolyse erhaltene antimonfreie Lösung dampft man mit dem Waschwasser bis auf 150 ccm ein, setzt 25 g Ammoniumsulfat hinzu, kocht 15 Minuten lang und fällt das Zinn aus der 50—60° warmen Lösung in einer Platinschale mit einem Strom von 1—2 Ampère und 3—4 Volt Spannung. Dauer 1 Stunde. Man wäscht ohne Stromunterbrechung aus, entfernt den an der Schale haftenden Schwefel durch Abreiben mit einem Gummiwischer, spült aus, trocknet und wägt. Oder man säuert die antimonfreie Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, filtriert das ausgeschiedene SnS_2, wäscht aus, trocknet, verascht vorsichtig im Porzellantiegel, glüht zuletzt stark unter Zusatz von etwas Ammoniumkarbonat und wägt als SnO_2.

Arsen. Man löst 0,5 g Legierung, wie bei der elektrolytischen Bestimmung des Antimons angegeben wurde. Das Filtrat vom Bleisulfat macht man ammoniakalisch, säuert mit Salzsäure schwach an, setzt 30 g Oxalsäure hinzu und leitet in die zum Sieden erhitzte Lösung 20 Minuten lang Schwefelwasserstoff ein. Antimon, Arsen und Kupfer werden als Sulfide gefällt, während die kleine Menge Zinn in Lösung bleibt. Den Niederschlag digeriert man mit Ammoniumkarbonatlösung, filtriert und fällt durch Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure das Arsen wieder aus. Nach dem Filtrieren spritzt man den Niederschlag möglichst vollständig vom Filter in eine kleine Porzellanschale, löst das am Filter haftende in wenig warmem Ammoniak ebenfalls in die Schale, wäscht mit heißem Wasser nach und dampft so weit ein, daß die Masse noch eben feucht ist. Nach dem Bedecken der Schale mit einem Uhrglas oxydiert man das Schwefelarsen mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52, dampft zur Entfernung der Salpetersäure ein, spült den Inhalt mit wenig Wasser in ein Becherglas, setzt eine genügende Menge Magnesiamischung[1]) hinzu, übersättigt stark mit Ammoniak, setzt $^1/_4$ des Volumens absoluten Alkohol hinzu, rührt um und läßt 6—12 Stunden (besser 48 Stunden) unter einer Glasglocke stehen. Nach dieser Zeit filtriert man, wäscht mit einer Mischung von 2 Volumen starkem Ammoniak, 2 Volumen Wasser und

[1]) Die Magnesiamischung bereitet man durch Auflösen von 110 Teilen kristallisiertem Chlormagnesium und 140 Teilen Salmiak in 1300 Teilen Wasser und 700 Teilen konzentriertem Ammoniak.

1 Volumen Alkohol aus, trocknet das Filter, bringt die Hauptmenge so weit wie möglich herunter auf Glanzpapier, setzt das Filter wieder in den Trichter und löst das Zurückgebliebene in heißer, verdünnter Salpetersäure. Die Lösung dampft man in einem gewogenen Porzellantiegel ab, bringt die Hauptmenge dazu, legt den Deckel auf und erhitzt zur Verflüchtigung von Wasser und Ammoniak langsam bei steigender Temperatur bis zur dunklen Rotglut. Dann nimmt man den Deckel ab und erhitzt zum Glühen. (Beim Glühen im bedeckten Tiegel kann starke Verflüchtigung von Arsen stattfinden.) Nach dem Erkalten wägt man das $Mg_2As_2O_7$, das 48,28 % Arsen enthält.

Blei. Man löst 1 g Legierung in einer bedeckten Porzellanschale in 15 ccm einer Mischung von 125 ccm Salpetersäure (1,4 spez. Gew.), 500 ccm Wasser und 100 g Weinsäure unter Erwärmen auf. Dampft mit 10 ccm Schwefelsäure (1 : 1) ab, nimmt mit 30 ccm Wasser auf, kühlt ab, filtriert das Bleisulfat, wäscht aus, trocknet und wägt es.

Kupfer.

Erze. Gediegen Kupfer. Geschwefelte Erze: Kupferglanz Cu_2S mit 79,9 % Cu; Buntkupfererz Cu_3FeS_3 mit 42 bis 70 % Cu; Kupferkies $CuFeS_2$ mit 34,6 % Cu. Antimon- oder arsenhaltige Erze: Fahlerze $R_4Q_2S_7$, worin R = Cu_2, Ag_2, Fe, Zn, Hg usw., Q = Sb, As, mit 15—48 %, bis 30 % und mehr Ag, und 0—18 % Hg; Bournonit $PbCuSbS_3$ mit 13,03 % Cu und 42,54 % Pb; Enargit Cu_3AsS_4 mit 48,6 % Cu. Oxydische Kupfererze: Rotkupfererz Cu_2O mit 88,8 % Cu; Malachit $CuCO_3 + CuH_2O_2$ mit 57,4 % Cu; Lasur $2CuCO_3 + CuH_2O_2$ mit 55,2 % Cu; Kieselmalachit $CuSiO_3 + 2H_2O$ mit 35,7 % Cu; Atakamit $CuCl_2 \cdot 3CuH_2O_2$ mit 59,4 % Cu; Kupferphosphate mit 30 bis 56 % Cu; Kupferarseniate mit 25—50 % Cu; Kupfervitriol $CuSO_4 + 5H_2O$ mit 25,3 % Cu.

Trockene Proben. Zeitraubend und kostspielig, erfordern sie viel Übung und sind minder genau als die zur Zeit auf Hüttenwerken für Erzankäufe vielfach angewandten nassen Proben. Man unterscheidet die deutsche und die kornische Probe, beide darauf basiert, daß das Kupfer zum Schwefel verwandter und zum Sauerstoff minder verwandt ist als die das Erz usw. verunreinigenden fremden Metalle (Eisen, Zink, Antimon, Blei, Arsen usw.), so daß, wenn dieselben als Oxyde vorhanden oder durch Rösten oxydiert worden sind, in einer gewissen niedrigen Temperatur beim Schmelzen (Schwarzmachen) mit Reduktionsmitteln (schwefelfreier schwarzer Fluß, Pottasche und Mehl) und Solvierungsmitteln (Borax, Glas) sich die fremden Metalle meistenteils verschlacken und nur zum geringeren Teile in das reduzierte Kupfer (Schwarzkupfer) gehen, welches dann beim oxydierenden Schmelzen (Garmachen) die fremden Metalle als Oxyde entläßt und in Gar-

kupfer übergeht, indem die gebildeten Metalloxyde entweder durch Solvierungsmittel (Borax) verschlackt, oder durch Bleioxyd in die Kapelle geführt werden. Wegen Strengflüssigkeit des Kupfers fügt man wohl beim Schwarzmachen Ansammlungs- und Verflüssigungsmittel dafür (Antimon, Arsen, weniger gut: zu mehr Verlusten beim Garmachen führendes Blei) hinzu. Es sind die obigen beiden den Hüttenprozessen in den betreffenden Ländern nachgebildeten Proben wohl als Betriebsproben noch in Ausführung, die deutsche und die kornische oder englische, welche Modifikationen erleiden, je nachdem das Kupfer durch Schwefel, Antimon oder Arsen vererzt oder oxydiert oder legiert ist.

Deutsche Kupferprobe.

Substanzen mit Schwefel-, Antimon- oder Arsengehalt.

Rösten. Totrösten von 5 g oder so viel Erz, daß demnächst das auf dem Scherben auszubringende Garkupferkorn nicht viel über 0,5 g wiegt (zum Garmachen auf der Kapelle kann das Korn größer sein), bei wiederholtem Aufreiben und Behandeln mit Kohle, zuletzt mit kohlensaurem Ammon zur vollständigen Entfernung des Schwefels, welcher sonst beim Schwarzmachen Verluste bedingendes Schwefelkupfer erzeugt; gutes Röstgut ist alsdann erdig (ohne Metallglanz), bräunlich oder schwarz gefärbt, nicht gesintert, dampft und riecht nicht.

Bei Kiesen 2—3maliges Aufreiben und einmalige Behandlung mit Kohlenpulver; bei Fahlerzen (Ungarn) 10—12maliges Aufreiben bei sehr niedriger Rösttemperatur von 10 g Erz, indem man die Post jedesmal herausnimmt, wenn sie zu rauchen anfängt, dann noch 3/4—1stündiges Rösten bei mäßiger Temperatur ohne Kohle, Aufreiben, noch einstündiges Rösten bei bis zur Weißglut gesteigerter Hitze.

Reduzierend-solvierendes Schmelzen auf Schwarzkupfer. Zusammenreiben des Röstgutes in der eisernen Reibschale mit 1/3 des erforderlichen schwarzen Flusses (aus 2—2 1/2 Weinstein und 1 Salpeter oder 3 Pottasche und 1 Mehl), einem Ansammlungsmittel (am besten Antimon) und bei fehlendem Eisengehalte mit etwas Eisenfeile zur Verminderung einer Kupferverschlackung beim Garmachen auf dem Scherben, Einschütten des Gemenges mittels Mengkapsel in eine Kupfertute aus feuerfestem Tone, Zusatz der übrigen 2/3 schwarzen Fluß, darüber Borax und Glas, Kochsalzdecke und ein Kohlenstückchen.

Beispiele für Beschickungen:

	Schwarz. Fl.	Borax	Glas	Antimon (Arsen)	Eisenfeile
Kupferkies . . .	300 %	50 %	40 %	10 %	—
Buntkupfererz . .	300 „	40 „	40 „	10 „	—
Fahlerz	300 „	30 „	20 „	6 „	8
Eisenreiche Leche	300 „	40—50 „	40 „	10 „	—
Kupferreiche Leche	300 „	— „	50—100 „	5 „	—

Für viele Fälle geeignete Beschickung: 5 g Erz, 12,5—15 g schwarzer Fluß, 0,3 g Antimon, 1,25 g Borax, 1,5—2,5 g Glas und 10—15 g Kochsalz, oder 5 g Röstgut mit 5 g schwarzem Flusse gemengt und in die Tute getan, darauf 8—10 g schwarzer Fluß, 1 g Borax, 2,5 g Glas und 6 mm hohe Kochsalzdecke. Ungarische Fahlerze: Halbe Röstpost = 5 g mit 7—8 g schwarzem Flusse gemengt, auf ebensoviel schwarzen Fluß in die Tute getan und mit Kochsalz bedeckt. — Amerikanische Beschickung: 10 g Erz geröstet, gemengt mit 20 g schwarzem Flusse, 3 g Boraxglas, 10—20 g Hämatit, darauf 10 g schwarzer Fluß, 3 g Holzkohle, Kochsalzdecke. — Beschicken Schwerspat oder Gyps enthaltender roher Erze: und zwar 5 g mit 5 g Boraxglas, 5 g Glaspulver und 10% Kolophonium, bei armen Erzen noch mit 25% kupferfreiem Schwefelkiese, wenn solcher nicht schon im Erze vorhanden, in der Kupfertute, Schmelzen unter Kochsalzdecke auf Stein (Lech), Rösten desselben und Behandeln wie oben. — Brown empfiehlt folgende Beschickungen:

	a	b	c	d
	g	g	g	g
Erz	10	10	10—30	30
Doppeltkohlensaures Kalium .	20	—	—	—
Pottasche	5	—	—	—
Boraxglas	1	5	24	15
Glas	—	—	—	7,5
Weinstein	—	2	—	—
Schwarzer Fluß	—	30	—	90
Schwefelkies	—	—	6	—
Eisenoxyd	—	—	—	3
Kochsalz- und Kohlendecke.				

a) für gediegen Kupfer; b) für oxydische Kupfererze; c) für Kupfersulfide mit Arsen, Antimon, Blei, Quecksilber, Zink usw. zum Schmelzen auf Stein; d) für den totgerösteten Stein.

Schmelzzeit: im Muffel- oder Windofen nach dem Abflammen resp. Durchschlagen der Flamme 3/4—1 Stunde bei Gelbrotglühhitze, in der Muffel bei hoch vor die Tuten gelegten Kohlen. Kennzeichen für gut geratene Proben: völlig geflossener (wegen Sprödigkeit vorsichtig zu entschlackender) Regulus ohne schwarze Umhüllung von sprödem, abspringendem kupferhaltigen Lech, gut geflossene schwarze oder grüne, nicht rote Schlacke ohne eingemengte Metallkörner.

Garmachen. Oxydierendes Schmelzen, wobei die fremden Oxyde sich früher oxydieren als das Kupfer und entweder, aber seltener, als leichtflüssige Massen sich ohne weiteres abscheiden (Ungarische Spleißprobe ohne Borax und Blei) oder durch Zuschläge (Borax, Bleioxyd) aufgelöst werden müssen und mit diesen sich als Schlacke abscheiden (Garmachen mit Borax auf dem Scherben) oder in die poröse Kapelle ziehen (Garmachen mit Blei).

Blei wird vorwaltend oxydiert; das Bleioxyd gibt Sauerstoff an die fremden Metalle ab, wirkt somit als kräftiges Oxydationsmittel und erzeugt damit leichtschmelzige Verbindungen, trägt aber zur Kupferverschlackung bei, weshalb die Garungsmethode mit Blei weniger genau ist, als die mit Borax ohne solches. Eisenoxydul, Antimon und Arsen schützen das Kupfer vor Verschlackung. Nickel und Kobalt lassen sich nur schwierig vom Kupfer trennen und dann nur bei starker Verschlackung desselben (s. Nickelproben). Zinn und Zink geben strengflüssige Oxyde und solche Schlacken und erfordern, in größerer Menge vorhanden, die Anwendung des nassen Weges. Gold und Silber bleiben im Garkupfer.

Garmachen (Spleißen) auf dem Scherben. Mit Borax. Das genaueste Verfahren (auf 1—1/2 %), hauptsächlich für bleifreie, eisen-, arsen- oder antimonhaltige Schwarzkupfer. Einschmelzen von 1,25—2,5 g Boraxglas, je nach Größe und Unreinheit des Königs — mittels eines Eisenlöffels oder in einem Skarnitzel auf einen in der weißglühenden Muffel stehenden, rings von Kohlen umgeben zu erhaltenden Garscherben (Fig. 48, S. 36) getan — bei geschlossener Muffel, Öffnen derselben, Aufsetzen des 0,5—0,6 g schweren Königs mit der gekrümmten Backenkluft (Fig. 58, S. 42), Schließen der Muffelmündung mit einer Kohle oder dem Vorsetzstein, rasches Einschmelzen des Königs bei sehr hoher Temperatur, Öffnen der mit einer niedrigen Vorlegkohle zu versehenden Muffelmündung behufs des Luftzutrittes, wobei der König anfangs wegen Oxydation fremder Metalle (Eisen, Zink usw.) oberflächlich trübe erscheint, dann nach Entfernung derselben (außer Antimon und Arsen) blank geht und von dem ursprünglich vorhandenen oder als Ansammlungsmittel zugesetzten Antimon oder Arsen raucht (ersteres raucht stärker als letzteres und gibt dadurch das Ende des Prozesses deutlicher an). Kennzeichen der Gare: Aufhören des blank bleibenden Königs zu rauchen (bei weiter fortgesetztem Prozesse wird der König durch einen Überzug von Kupferoxydul blind) und Untersinken in die Schlacke (wenn das Korn nicht zu groß, nicht viel über 0,4—0,5 g); Herausnehmen des Scherbens mit der gekrümmten Backenkluft, vorsichtiges Abkühlen desselben bis zum Aufhören des Glühens auf Wasser, dann im Wasser und Entschlacken. Kennzeichen gut geratener Proben: Farbe des beim Ausplatten sich bis zu einem gewissen Grade geschmeidig zeigenden Königs oberflächlich fleischrot (ein geringer Antimon- oder Arsenrückhalt macht den König nicht vollständig geschmeidig bei graulicher Farbe auf dem Bruche und gleicht geringe Verschlackungsverluste aus), Schlacke nicht oder kaum merklich rot bis auf einen roten Fleck da, wo der König gelegen hat (rote Schlacke deutet auf zu weit fortgesetzten Oxydationsprozeß oder Mangel an Eisen, welches sowohl beim Schwarz- als Garmachen das Kupfer vor Verschlackung schützt).

Nach Balling gelten folgende Ausgleichungsdifferenzen in Schemnitz und Klausenburg in Siebenbürgen:

Schemnitz		Klausenburg	
Kupfergehalt	Ausgleichbare Differenz	Kupfergehalt	Ausgleichbare Differenz
1— 4 %	0,5 %	0,— 3,0 %	0,50 %
4—10 „	0,7 „	3,25— 5,0 „	0,75 „
10—20 „	1,0 „	5,25— 8,0 „	1,00 „
20—40 „	2,0 „	8,25—12,0 „	1,25 „
40—70 „	4,0 „	12,25—20,0 „	2,00 „
70 und mehr	6,0 „	20,25—40,0 „	3,00 „
		40,25—70,0 „	4,00 „
		70,25 und darüber	6,00 „

Für sich ohne Borax und Blei. (Ungarische Spleißprobe für antimonreichere oder bleihaltige Könige.) Eintragen des Königs auf den weißglühenden ungarischen Garscherben mit Fuß (S. 36) in der Muffel, Einschmelzen bei hoher Temperatur und geschlossener Muffelmündung, Öffnen derselben nach dem Einschmelzen, Sperren des Registers, Drehen und Heben des Scherbens mit dem Spleißhaken (S. 36), wobei die aus fremden Oxyden gebildete Schlacke zurückbleibt, und der König auf eine andere schlackenlose Stelle rollt, Fortsetzen des Treibens auf diese Weise bis zum Aufhören des Rauchens und Eintritt einer meergrünen Farbe des nunmehr garen Königs, langsames Vorrücken des Scherbens gegen die Mündung, Herausnehmen, sobald das Korn blank wird (blickt), Eintauchen des Scherbens in heißes Wasser, wo dann das Korn sich ohne Kantenrisse aushämmern lassen und kupferrote Farbe zeigen muß; Wägen desselben, Bestimmung der Differenz (Schwärze) gegen das Schwarzkupfer und Ermittelung danach des dem Kupfer zugute zu rechnenden Kupferverlustes, indem man bei bleihaltigen Kupfern auf 0,5 g Schwärzeverlust 0,05 g und bei antimon- und arsenhaltigen Kupfern auf 0,1 g Kupferverlust rechnet; z. B. Schwarzkupferkorn wiegt 0,75 g, Schwärze durch verschlacktes Blei 0,5 g, wonach den 0,25 g Garkupfer noch 0,10 g als durch Blei verschlackt zugerechnet werden.

Bei fehlendem Blei-, Antimon- und Arsengehalte Zusatz von etwas Borax, und wenn das Kupfer sehr strengflüssig (z. B. bei viel Eisen oder Kobalt und Nickel) auch etwas Blei beim Einschmelzen.

Mit Blei und Borax (Müsener Probe). Einschmelzen des von 5 g Erz erhaltenen Schwarzkupfers mit 2,5 g Kornblei und etwas Borax, Luftzutritt bei fast geschlossener Muffel bis zum Blicken des Kupfers in der fortwährend sich vermehrenden bräunlichen Schlacke, Abkühlen des Scherbens in Wasser; Gegenprobe mit Garkupfer und Zurechnen des Kupferverlustes dabei zur Hauptprobe. 0,5 g Blei verschlacken etwa 0,05 g Kupfer. — In Mansfeld früher: Garmachen von 2,5 g Schwarzkupfer mit 0,4 g Blei.

Garmachen auf der Kapelle mit Blei. Verfahren besonders geeignet für bleihaltiges Schwarzkupfer, meist, wenn es auf rasche Bestimmung eines ungefähren Kupfergehaltes, z. B. in Schwarz-

kupfern ankommt; bedarf einer Korrektion (Gegenprobe) zur Ermittelung der Kupferverschlackung durch Blei, welches beim oxydierenden Schmelzen sich oxydiert und dann nicht bloß Sauerstoff an die fremden Metalle abgibt und sich damit in die Kapelle zieht, sondern auch einen Teil des Kupfers verschlackt. — Abwägen einer dem Gewicht des Schwarzkupferkornes gleichen Menge Garkupfer (z. B. 1—1,25 g) zur Gegenprobe, Einwickeln von Probe und Gegenprobe in je ein Skarnitzel, doppeltes Abwägen des 2—2½fachen vom Kupfer Kornblei, Einsetzen der beiden Bleiposten in Skarnitzeln auf je eine der beiden mitten in der stark geheizten Muffel nebeneinander stehenden, an einer Seite etwas abgeschliffenen, stark glühenden, größeren Kapellen, Schließen der Muffelmündung bis zum Antreiben des Bleies (bis zum Verschwinden der dunkeln Bleihaut und Hervortreten einer weißen, stark rauchenden Oberfläche), Öffnen der Muffel, Einsatz von Gar- und Schwarzkupfer auf je eine Kapelle, Schließen der Muffel, rasches Wiederantreiben bei hoher Temperatur und geschlossener Muffel, Öffnen der mit einer niedrigen Kohle zu versehenden Muffelmündung bis nach Oxydation des Bleies und der fremden Metalle, deren Oxyde dann von der Kapelle aufgenommen werden, bis zum Blicken der Könige, sofortiges Aufstreuen von Kohlenstaub mit einem Löffel zur Verhütung der Kupferverschlackung, Einwerfen der herausgenommenen Kapellen in Wasser, Wägen beider Könige und Zurechnung des Gewichtsverlustes des Garkupfers zu dem Gewicht des gegarten Königs vom Schwarzkupfer.

Garmachen mittels Lötrohres. Rösten von 2,5 g Erz, Arsenizieren und Schmelzen nach Art einer Nickelprobe (s. diese) auf eine Speise, Wägen des Kornes, Entnehmen von 0,05—0,1 g, Einschmelzen mit Boraxglas auf Kohle in der inneren Lötrohrflamme, dann Anwendung der Oxydationsflamme, bis das trübe gehende Korn blank geworden ist, weitere Behandlung desselben in der Reduktionsflamme vor dem Lötrohre auf Kohle ohne Borax, bis dasselbe nicht mehr raucht, Wägen des blanken Kupferkornes und Berechnung des Gewichtes auf die angewandte Erzmenge (Rothenbacher Hütte bei Müsen). In ähnlicher Weise behandelt Kleinschmidt Antimonspeise.

Oxydierte Substanzen, ohne Schwefelgehalt. Verschmelzen ohne Röstung auf Schwarzkupfer (S. 67) und Garmachen des Schwarzkupfers (S. 68), wobei namentlich ein Eisengehalt vor Verschlackung des Kupfers schützt (S. 69).

	Schwarz. Fluß %	Antimon (Arsen) %	Borax %	Glas %	Kohlenstaub %
Arme Erze mit basischen Gangarten	300	10	30—40	20—35	—
„ „ „ sauren „	300	10	60	15	—
„ „ „ bas. u. sauren „	300	12	30	30	—
Reichere Erze	300	5—10	30—40	30—40	—
Sehr reiche Erze	300	5—10	30—40	30—40	5—10
Reiche Schlacken	300	5	30	30	5—10
Arme Schlacken	300	25—50	30—50	15—20	—

Bei Mangel an Eisen und Abwesenheit sonstiger leicht oxydabler Metalle Zusatz von 1—10 % Eisenfeile beim Schwarzmachen. — Verschmelzen sehr armer Kupfererze usw. in größerer Menge, 10—15 g mit 20—25 % kupferfreiem Schwefelkies und 20 % Schwefel gemengt in einer Kupfertute, mit 100 % Boraxglas, 100 % Glas und 20—25 % Kolophonium bedeckt, dann mit Kochsalzdecke versehen auf Stein (Lechprobe), Rösten desselben (S. 67) usw. — Zerlegung leicht zersetzbarer Sulfate (z. B. Kupfervitriol) vor dem Schwarzmachen durch Rösten mit Kohle, schwer zersetzbarer Sulfate (Kupfersulfat mit Kalzium- oder Baryumsulfat) durch vorheriges Schmelzen auf Stein (S. 68).

Legierungen. Werden auf dem Scherben oder auf der Kapelle gar gemacht, insofern sie nicht zu viel und schwer oxydierbare Bestandteile (Nickel, Zinn usw.) enthalten, in welchem Falle der nasse Weg einzuschlagen ist.

Kornische Kupferprobe. Dieselbe ist dem englischen Flammofenprozesse nachgebildet, erfordert viel Übung und ist wegen ungenauer Resultate (Kupferverlust 20—40 %, je nach dem Kupfergehalt) auch auf den kornischen Hütten für Erzankäufe meist durch den nassen Weg ersetzt. Erfordert nachstehende Operationen bei Schwefel, Antimon oder Arsen enthaltenden Erzen: Schwaches Rösten im Tiegel, Schmelzen auf Rohstein in demselben Tiegel, Rösten desselben, Schmelzen des Röstgutes auf Schwarzkupfer, Reinigung (Waschen) des letzteren durch Schmelzen mit Oxydations- und Solvierungsmitteln, Garschmelzen des gewaschenen Schwarzkupfers mit Oxydations- und Solvierungsmitteln, Schlackenschmelzen. Ausführen sämtlicher Operationen in kornischen Tontiegeln.

Obernsee-Probe. Schmelzen des Schlieges von gediegen Kupfer mit 10—97 % Kupfer mit Natriumbikarbonat, Weinstein, Eisenoxyd, Sand und Schlacke vom Schmelzen der Probe, in einem sehr heißen Ofen während 20—30 Minuten auf Garkupfer bei Differenzen von nur 1—2 Hundertstel.

Nasse Proben. Dieselben haben wegen größerer Genauigkeit und einfacherer Ausführung die trockenen Proben fast verdrängt. Die Auswahl einer der zahlreichen nassen Proben richtet sich hauptsächlich nach den fremden Beimengungen (Antimon, Arsen, Blei, Wismut, Quecksilber usw.) und auch wohl nach dem Kupfergehalt des Probiergutes. Kolorimetrische Proben eignen sich besonders für arme Erze und Produkte, und zieht man maßanalytische Proben gewichtsanalytischen wohl vor, wenn viele Proben rasch hintereinander zu machen sind.

Gewichtsanalytische Proben.

Schwedische Probe. Fällung des Kupfers aus seiner schwefel- oder salzsauren Lösung (nicht salpetersauren, weil sich das gefällte Kupfer in Salpetersäure immer wieder auflöst) durch Eisen oder Zink, und Bestimmung des Kupfers als Metall oder als Oxyd.

Störend ist die Anwesenheit von Metallen, welche ebenfalls durch Eisen und Zink gefällt werden.

Solche Metalle lassen sich aber teils während der Manipulationen als unschädlich abscheiden (Blei als Sulfat, Silber als Chlorsilber, Quecksilber durch Glühen des Fällkupfers) oder müssen durch Vorarbeiten entfernt werden (Arsen durch Röstung des Probiergutes mit Kohlenpulver oder erst für sich, dann mit Zusatz von etwas Schwefelkies bei nicht zu hoher Temperatur oder durch Schmelzen der Probe mit Pottasche und Salpeter und Auslaugen; Zinn und Antimon durch Erwärmen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure, dann Zusatz von Salpetersäure und Erhitzen bis nahe zum Kochen, nötigenfalls noch Zusatz einiger Tropfen rauchender Salpetersäure bei Schwefelmetallen, Eindampfen zur Trockne bis zum Aufhören des Rauchens, Auflösen mit heißem Wasser, Filtrieren, Versetzen der Lösung mit etwas Salz- oder Schwefelsäure usw.; oder Entfernung von Antimon durch Schmelzen des Probiergutes mit Ätzkali oder Kaliumkarbonat im Silbertiegel, Auslaugen des Kaliumantimoniates und Auflösen des Rückstandes; oder: Lösen des Probiergutes, Neutralisieren mit Soda, Digerieren mit Schwefelnatriumlösung zur Ausziehung von Antimon, Arsen und Zinn, Filtrieren und Lösen des ausgewaschenen Rückstandes wie vorhin). Wismut läßt sich nur umständlich auf analytisch-chemischem Wege abscheiden. Bitumen enthaltende Erze, z. B. Kupferschiefer, müssen vor dem Lösen gebrannt werden. Unreines (schwarzes) Fällkupfer kann nach den Titrierproben von Parkes, de Haen und Volhard (S. 80) untersucht werden.

Fällen mit Eisen. Zersetzen von 1—5 g und mehr Probiergut (je nach dem Kupfergehalte, gewöhnlich 2,5—5 g) in einem bauchigen, schräg gestellten Kolben durch Erhitzen mit Salzsäure unter zeitweiligem Zusatze von etwas rauchender Salpetersäure (etwa 50 ccm Königswasser = 3 Volumen Salzsäure und 1 Volumen Salpetersäure) oder Kaliumchlorat zur möglichsten Oxydation ausgeschiedenen, Erzteilchen einhüllenden Schwefels oder gleich durch Königswasser, Eindampfen mit etwa 15 ccm Schwefelsäure zur Trockne, oder bis sich schwefelsaure Dämpfe im Kolben zeigen, Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure zur trockenen Masse (zur Auflösung basischer Salze) und dann vorsichtig Wasser oder gleich von Wasser zur erkalteten, noch freie Säure enthaltenden Flüssigkeit, Kochen im ersteren Fall, Filtrieren der vollständig salpetersäurefreien Flüssigkeit in einen Erlenmeyerkolben, Auswaschen des Rückstandes, bis das Waschwasser auf blankem Eisenbleche keinen roten Fleck mehr hervorbringt, Zusatz von zwei 3—4 cm langen Stücken Eisendraht von etwa 3 mm Dicke (man kann auch zur Abkürzung der Probe gleich in eine Porzellanschale filtrieren, in welcher der Eisendraht liegt, wo dann schon während des Filtrierens Kupfer ausfällt), gelindes Erwärmen des hinreichend verdünnten Filtrates, bis ein in die entfärbte Flüssigkeit ge-

tauchter zugespitzter Eisendraht keinen rötlichen Kupferniederschlag mehr zeigt, zweimaliges Dekantieren des Kupfers mit kaltem Wasser in ein großes Becherglas (zur Vermeidung einer Abscheidung basischer Eisensalze, die durch heißes Wasser leichter entstehen), dreimaliges Dekantieren mit kochendem Wasser, völliges Füllen des Kolbens mit kaltem Wasser, Daraufhalten einer Porzellanschale mit ebenem Boden von etwa 80 mm Weite und 20 mm Höhe, Umkippen des Kolbens, etwas Lüften der Kolbenmündung durch Schiefhalten des Kolbens, damit sich die Schale größtenteils mit Wasser füllt, Stehenlassen des Kolbens in der Schale, bis alles Kupfer nebst den Eisendrähten sich in letztere gesenkt hat (feine Kohlenteilchen aus den Eisenstäben bleiben längere Zeit noch in der Flüssigkeit schwimmen), seitliches Abziehen des Kolbens aus der etwas geneigten Schale, Abwischen der Eisenstäbe mit den Fingern, Abspülen der letzeren im Wasser der Schale, noch zweimaliges Dekantieren des Kupfers mit kochendem Wasser in der Porzellanschale, möglichst vollständiges Abgießen des Wassers vom Kupfer, Befeuchten desselben mit absolutem Alkohol, Trocknen in der Schale im Wasserbade bis zur staubigen Beschaffenheit, Ausschütten des am besten im Exsikkator erkalteten Kupfers auf das Wagenschälchen mit Hilfe eines Borstenpinsels oder in einen tarierten Porzellantiegel, rasches Wägen, nochmaliges 10—15 Minuten langes Trocknen und Wiederwägen, bis die Resultate stimmen, oder, namentlich bei geringem Antimon- und Arsengehalt, Glühen des auf einem Röstscherben ausgebreiteten getrockneten Kupfers im Muffelofen und Berechnen des Metalles aus dem gebildeten Kupferoxyde (100 Kupferoxyd = 79,90 Kupfer). Zeigen die Dekantierwässer im Becherglase einen rötlichen Bodensatz von Kupfer, dann Dekantieren des Wassers Filtrieren des Bodensatzes, Trocknen des Filters, Glühen auf dem Ansiedescherben und Zurechnung des aus dem Kupferoxyde sich ergebenden Kupfergehaltes zu dem Hauptgehalte.

Korrektion wegen eines von etwa abgesetzten basischen Eisensalzen im Fällkupfer enthaltenen Eisenrückhaltes: Glühen des Fällkupfers auf dem Ansiedescherben bis zum Schwarzwerden, Wägen des gebildeten Kupfer- und Eisenoxydes, Auflösen in Salz- oder Schwefelsäure, Fällen des Eisenoxydes durch Ammoniak, Abfiltrieren desselben auf ein kleines Filter, Trocknen und Glühen des Filters, Abziehen des gefundenen Eisenoxydes von dem Gewicht des Kupferoxyd-Eisenoxydes und Berechnung des Kupfers aus dem sich ergebenden reinen Kupferoxyde. — Man kann auch das gesamte Fällkupfer statt Dekantierens abfiltrieren, trocknen, glühen, wägen und zur Berücksichtigung des Eisengehaltes wie vorhin auflösen usw.

Reines Fällkupfer ist schön kupferrot, bei einem Antimon- und Arsengehalte der Lösung erst kupferrot, dann von dem später gefällten Antimon und Arsen schwarz. Ersteres bleibt nach dem zur Trockne Dampfen mit Schwefelsäure und Wiederaufnehmen

mit Wasser größtenteils als basisch schwefelsaures Antimonoxyd zurück, während Arsen in Lösung geht. — Prüfung des Rückstandes vom Lösen des Erzes usw. auf einen etwaigen Kupfergehalt durch Erhitzen mit Salpetersäure, Filtrieren und Zusatz von überschüssigem Ammoniak (Entstehung einer blauen Färbung oder nicht).

Statt zweier Eisendrahtstifte auch Anwendung eines im Kreise gebogenen gewellten Drahtes mit vertikal emporragendem einen Ende, Eintauchen des Ringes in die in einem Becherglase befindliche Flüssigkeit, aus der das Drahtende hervorsteht; nach beendigter Fällung Abspülen des Kupfers vom Drahte, Dekantieren usw. wie oben. — Oder: Anwendung eines Eisenblechstreifens statt Drahtes, wobei aber der Streifen gleich nach der Ausfällung des Kupfers aus der Flüssigkeit genommen werden muß, damit nicht basische Eisensalze sich reichlich abscheiden. In zu konzentrierten Flüssigkeiten setzt sich das Kupfer zu fest am Eisen an. Neuerdings verwendet man vielfach kupferfreie Aluminiumstreifen von 4 cm Breite und 7 cm Länge, deren Enden umgebogen sind, um ein festes Aufliegen auf dem Boden des Glases zu vermeiden.

Elektrolytische Kupferbestimmung[1]. Das zuerst von C. Luckow empfohlene Verfahren bezweckt die quantitative Ausfällung des Kupfers aus schwefelsaurer oder salpetersaurer Lösung als festhaftenden reinen metallischen Überzug auf gewogenem Platin (Schale, Tiegel oder Konus).

Auflösen von 1 g oder mehr Probiergut in starker Salpetersäure, Eindampfen in einer Porzellanschale zur Trockne, Lösen in 20 ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gew., Filtrieren in ein Becherglas, Verdünnen des Filtrates auf 180—200 ccm, Umrühren, Einstellen der etwa 16 g wiegenden Platinspirale in das Becherglas. Darüberhängen an einem Stativ des etwa 20 g wiegenden aufgeschlitzten Platinkonus derart, daß der untere Teil des Kegels bei reichen Proben höchstens 1 cm, bei ärmeren nur $^1/_2$ cm vom Fußringe der Spirale absteht, aber ein Teil des Konus aus der Flüssigkeit hervorragt; Verbindung des Kegels mit dem negativen, der Spirale mit dem positiven Pole mittels Drähten in Drahthaltern und Bedecken des Becherglases mit einem in zwei Hälften geteilten Uhrglase mit Einschnitten in jeder Hälfte für die Drähte. Stromstärke 1—1,5 Ampère (für 100 qcm Kathodenfläche) und 2,2—2,7 Volt Spannung. Nach 6—7stündigem Elektrolysieren Untersuchung der Flüssigkeit auf einen Kupfergehalt durch Hinzufügen von Wasser und Umrühren, wo dann die blank gebliebenen, jetzt aber eingetauchten Stellen des Platinkegels sich entweder noch mit einem roten Kupferanfluge überziehen oder nicht; letzterenfalls

---

[1] Fresenius, Quant. Analyse. 4. Aufl. Bd. 2, S. 495. — Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse. — Neumann, Die Elektrolyse als Hilfsmittel der analytischen Chemie. — Ders., Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle. — Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie — Nissenson und Rust, Beschreibung des elektrolytischen Laboratoriums der Aktiengesellschaft zu Stolberg und in Westfalen. — Ztschr. analyt. Ch. 1893. S. 429.

Einstellen des Becherglases in eine geräumige Porzellanschale, Verdrängen der sauren Flüssigkeit im Becherglase durch Hinzuschütten von viel Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion (oder Abhebern der Flüssigkeit unter Zulassen von Wasser aus einem höher gestellten Gefäße so lange, bis die Gasentwicklung am positiven Pole aufhört), Herausnehmen des Platinkonus, Einstellen in ein Becherglas mit Wasser, Abspritzen mit heißem Wasser, Aufstellen auf mehrfach zusammengefaltetes Fließpapier, Einstellen in ein Becherglas mit absolutem Alkohol oder Abspritzen damit, Aufstellen auf Fließpapier, Trocknen in einem Luftbade bei etwa 94° C, Abkühlenlassen, Wägen und Bestimmung des Kupfers aus dem Mehrgewicht des tarierten Konus, von welchem das Kupfer wieder durch heiße Salpetersäure weggelöst wird.

Wie Eingangs bemerkt, können anwesende fremde Metalle das Proberesultat beeinträchtigen. Nickel und Zink stören bis zu Mengen von 30% nicht. Silber und Wismut schlagen sich bei Anwendung eines starken Stromes gleichzeitig mit dem Kupfer nieder, die Fällung des ersteren läßt sich aber vor der des Kupfers bewerkstelligen, wenn man bei völlig neutraler salpetersaurer Lösung einen schwachen Strom anwendet und dann erst bei stärkerem Strome etwa 10% Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. hinzusetzt. Ist das Kupfer wismuthaltig, so löst man den Niederschlag von der Platinelektrode nach der Wägung in Salpetersäure und bestimmt das Wismut nach den unter Wismut angegebenen Methoden. Blei, von einer Auflösung des Sulfates in Waschwasser herrührend, wird teilweise mit dem Kupfer gefällt, aber nur bei viel Blei merklich, sonst setzt sich dasselbe als Superoxyd an der positiven Elektrode ab und erhöht den Leitungswiderstand. Sind Silber und Blei in größerer Menge vorhanden, so setzt sich auch auf der Anode Silbersuperoxyd ab und an der Kathode Blei. Arsen, welches nach dem Kupfer fällt, läßt sich dadurch beseitigen, daß man bei stark saurer Lösung einen schwachen Strom anwendet, wodurch allerdings die Kupferfällung verlangsamt wird, oder daß man bei starkem Strome die Fällung bis nahe zum Farbloswerden des Elektrolytes fortsetzt, aus der bläulichen Lösung auf einem neuen Platinkonus den Kupferrest mit allem Arsen ausfällt, den Niederschlag in Salpetersäure löst, die Lösung verdünnt und nun mit einem schwachen Strome vorsichtig das Kupfer ausscheidet, oder man titriert mit Cyankalium. Bei Mangan in größerer Menge setzt sich Superoxyd auf der positiven Elektrode ab. Gold, Platin und Quecksilber lassen sich von Kupfer nicht elektrolytisch trennen. Die Anwesenheit einer größeren Menge Eisen hindert die vollständige Kupferfällung wegen Wiederlösung des Kupfers durch Eisenoxydsulfat unter Bildung von Eisenoxydul, mit welchem freie Salpetersäure schwarzbraune Zonen um den Platinkonus erzeugt, in welchem Falle also die Kupferfällung nicht exakt verläuft; alsdann Auflösen des Probiergutes in 40 ccm Salpetersäure und 360 ccm Wasser bei Anwendung

eines stärkeren Stromes oder besser Ausfällen des Kupfers aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff, Lösen des Schwefelkupfers mit 30 ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gew., Digerieren bis zum Gelbwerden des Schwefels, dann Zusatz von 200 ccm Wasser und Elektrolysieren.

Herpin löst 1 g und mehr Probiergut in Salpetersäure, dampft fast zur Trockne, nimmt mit Wasser, mit 4—5 ccm Schwefelsäure versetzt, auf, verdünnt auf 60—70 ccm, gießt die Flüssigkeit in die Platinschale *A* (Fig. 26, S. 19), verbindet das leitende Gestell *B* der Schale mit dem negativen Pole, die Platinspirale *C* mit dem positiven Pole und elektrolysiert bei aufgestelltem Trichter *D*, gießt nach der Ausfällung die Flüssigkeit aus der Schale, spült dieselbe mit Wasser, dann mit Alkohol aus, trocknet, wägt und findet aus ihrem Mehrgewicht das Kupfer. — Bei geringen Flüssigkeitsmengen wendet man einen Platintiegel, z. B. auf dem Finkenerschen Gestell (Fig. 27, S. 19), an. — Wird die Flüssigkeit auf 40—50° erwärmt, so schlagen sich in 3—4 Stunden an 2 g Kupfer nieder. — Riche elektrolysiert die auf 60—90° C (bei Anwesenheit von Eisen auf nicht über 70°) erhitzte Flüssigkeit mittels eines einzigen Bunsenschen Elementes und trocknet den Niederschlag bei 50—60° C. — Einen großen Erfolg für die Elektrolyse bedeutet die Einführung der Drahtnetzkathode und Anwendung rotierender Elektroden[1]). Foersters[2]) empfiehlt die Winklersche Drahtnetzkathode. Die Verwendung rotierender Elektroden hält er für entbehrlich. Auch Hollard und Bertiaux, Verfasser der Schrift „Metallanalyse auf elektrochemischem Wege", scheinen dieser Ansicht zu sein. Erwärmen der Lösung auf 70 bis 80° setzt die Dauer der Kupferelektrolyse auf eine Stunde herab. — Verfahren für Mansfelder Kupferschiefer: Glühen von 2 g gepulvertem Schiefer im Porzellantiegel unter der Muffel, Lösen in einem Becherglase von etwa 100 ccm Inhalt in 10 ccm einer Mischung von gleichen Teilen Salpeter- und Schwefelsäure unter Zufügung von einigen Tropfen Salzsäure, Eindampfen auf dem Sandbade zur Trockne. Erwärmen nach Zusatz von verdünnter Salpetersäure (1 : 6), Füllung des Glases mit dieser Säure bis zu $^2/_3$ seiner Höhe, kurze Zeit Stehenlassen zum Klären, Elektrolysieren ohne vorher zu filtrieren, und Wägen des mit dem Kupferniederschlage überzogenen kleinen zylindrischen Platinmantels nach dem Abspülen und Trocknen. — Verfahren zur Kupferbestimmung in Kupferbleistein mit 5—20% Kupfer und 6—12% Blei auf den Stolberger Hütten: Lösen von 1 g Kupferstein in 30 ccm Salpetersäure von 1,4 spez. Gew., Verdünnen auf 180 ccm, Elektrolysieren in einer Classenschen Schale, welche mit dem positiven Pole einer Akkumulatorenbatterie verbunden wird, und Niederschlagen des Kupfers auf einer durchlöcherten Platinscheibe, Aus-

---

1) Elektroanalyse mit Anwendung bewegter Elektrolyte. A. Fischer. Ch.-Ztg. 1907. S. 25.

2) Ztschr. angew. Chem. 1906. Bd. 19, S. 1842 und 1889.

fällung des Kupfers bei anfangs 0,5, nach 1 Stunde bei 1,5 bis 2 Ampère Stromstärke während 6—7 Stunden. Bei noch höherem Bleigehalt werden aus 1 g Substanz im Minimum 0,2 g PbO_2 ausgeschieden.

Sulfürprobe. Erfordert die Abwesenheit von Metallen, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt und deren Schwefelmetalle im Wasserstoffstrome nicht verflüchtigt werden (Silber, Blei, Wismut, Kadmium, Antimon, Zinn). Blei läßt sich vorher durch Schwefelsäure, Antimon und Zinn durch Salpetersäure beim Lösen abscheiden; Schwefelquecksilber und Schwefelarsen sind flüchtig. Bei einem größeren Nickelgehalt fällt durch Schwefelwasserstoff Schwefelnickel mit, nur bei großem Überschusse von Säure zu vermeiden.

Zersetzung von 1—5 g Substanz durch Salpetersäure oder Königswasser, Entfernung des rückständigen Schwefels mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oder Eindampfen mit Schwefelsäure bis zum Entstehen weißer Nebel, Verdünnen mit Wasser, Ausfällen von Silber mit Kochsalz, Filtrieren, Fällen mit Schwefelwasserstoff bei 80—100° C etwa 1 Stunde lang (CuS filtriert dann rascher und oxydiert sich weniger), Filtrieren, rasches Auswaschen mit heißem, ausgekochtem Wasser, Trocknen des Filters zwischen Fließpapier, dann rasch im heißem Trockenschrank, Ablösen des Niederschlags vom Filter, Veraschen des Filters im Roseschen Tiegel, Zufügen der Hauptmenge und Glühen im Wasserstoffstrom nach vorheriger Zugabe von Schwefel, wobei Cu_2S entsteht, mit 79,87 % Kupfer. (Im Kohlensäurestrome erhält man zu viel Cu_2S wegen minder vollständiger Zerlegung des Einfach-Schwefelkupfers, und bei zu starkem Glühen scheidet sich moosförmiges Kupfer aus.) Cu_2S schmilzt bei 1100°.

Von Nickelmünzen löst man z. B. 0,5 g in Salpetersäure, dampft mit 1 ccm Schwefelsäure zur Trockne, verdünnt mit 200 ccm siedendem Wasser, fällt mit Schwefelwasserstoff usw., oder fällt elektrolytisch zuerst das Kupfer aus saurer Lösung und aus der entkupferten Flüssigkeit das Nickel aus ammoniakalischer Lösung.

Rhodanürprobe. Gestattet die Anwesenheit von Nickel, Zink, Eisen und Arsen. Auflösen von 0,5—1 g Probiergut und mehr in Salpetersäure, Abdampfen mit Schwefelsäure, Auflösen in wenig Wasser, Zusatz von Natriumbikarbonat bis zur Entstehung eines schwachen Niederschlages, Zusatz von viel wässeriger schwefliger Säure (etwa 50 ccm) zur kalten Lösung, allmählicher Zusatz von Rhodankaliumlösung[1]) in geringem Überschuß zur Fällung von weißem Kupferrhodanür (bei zu viel Rhodankaliumzusatz auf einmal entsteht schwarzes Rhodanid, welches erst allmählich durch schweflige Säure zu Rhodanür reduziert wird); hinreichender Rhodansalz-

[1]) Den Gehalt der Rhodankaliumlösung bestimmt man durch Titration mit Silberlösung. 107,934 Ag entsprechen 63,6 Cu. Die Lösung bereitet man durch Auflösen von 76,5 KCNS in 1 l Wasser. 1 ccm dieser Lösung kann 0,05 g Kupfer fällen. Wegen der Löslichkeit des Kupferrhodanürs im Fällungsmittel wird ein möglichst geringer Überschuſs davon verwendet.



zusatz ist vorhanden, wenn die Flüssigkeit eben rötlichbraun wird, von Eisenoxydsalzfärbung herrührend, wo dann aber die Flüssigkeit nach einiger Zeit (wenn das Oxydsalz durch schweflige Säure zu Oxydulsalz reduziert ist) farblos wird; Absetzenlassen des Niederschlages, nach frühestens 1/2 Stunde Filtrieren auf ein gewogenes Filter, Auswaschen mit kaltem Wasser, bis Silberlösung vom Waschwasser nicht mehr getrübt wird (bei zu langem Auswaschen mit kaltem Wasser löst sich Rhodankupfer), etwa 12 Stunden Trocknen bei 105—110° und Wägen. $Cu_2(CyS)_2 \cdot 0{,}5226 = Cu$; zur Kontrolle: Veraschen des Filters für sich, Rösten des Rhodankupfers im Porzellantiegel zur Zerstörung des Rhodans, Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrome und Wägen als Cu_2S. — Zur Beschleunigung der Probe, Versetzen der Lösung, statt Abdampfens mit Schwefelsäure, mit verdünnter Natronlauge bis zur Entstehung eines schwachen Eisenniederschlages, der sich demnächst in schwefliger Säure löst, Zusatz von Rhodankaliumlösung, Absetzenlassen des Rhodankupfers während 1/4—1/2 Stunde, Filtrieren, Auswaschen, Trocknen, Entnehmen des Filterinhaltes, Umwandlung desselben unter Hinzufügen der Filterasche in Cu_2S mit 79,87% Cu durch starkes Glühen in einem bedeckten Röstscherben oder Porzellantiegel unter der Muffel.

Nickelmünzen: Lösen von 1 g in 10 ccm Salpetersäure von 1,18 spez. Gew., Abdampfen mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure, Lösen in wenig Wasser, Versetzen mit 50 ccm wäßriger schwefliger Säure und 2 g Rhodankalium, Filtrieren nach 12 Stunden usw. Über Bestimmung des Nickels im Filtrat s. Nickel. — Bei einem Zinngehalt (Bronze): Auflösen von 1 g Legierung in einem Gemisch von 6 ccm konzentrierter Salpetersäure von 1,5 spez. Gew. und 3 ccm Wasser, wenn Einwirkung vorüber einige Zeit erhitzen, dann mit 50 ccm siedendem Wasser erhitzen, Absetzenlassen, Auswaschen und Wägen des von Kupfer freien Zinnoxydes mit 78,81% Zinn. Bei anderen Säureverhältnissen bleibt das Zinnoxyd kupferhaltig. Schwarze Punkte nach dem Auflösen bestehen aus Schwefelnickel, dann Zusatz von etwas Salzsäure zur Schwefelsäure. Arsen bleibt bei der Fällung des Kupfers mit Rhodankalium im Filtrat; Zusatz von schwefliger Säure, Wegkochen derselben, Fällung des Arsens durch Schwefelwasserstoff. Eisen bleibt beim Nickel, durch zweimaliges Lösen und Fällen durch Ammoniak abzuscheiden. — Bestimmung von Schwefel durch Chlorbarium. — Hampe fällt zur Bestimmung fremder Metalle im Kupfer letzteres durch Rhodankalium.

Fällung durch Natriumthiosulfat.

Diese Methode wurde zuerst von G. Vortmann und von A. Orlowsky zur quantitativen Bestimmung des Kupfers empfohlen und später von H. Nissenson und B. Neumann abgeändert. Nach Nissenson und Neumann werden Kupfersteine und Kupferbleisteine, die außer Kupfer, Blei und Schwefel viel Eisen, häufig noch Zink und Arsen enthalten, in folgender Weise behandelt: Von der fein

gepulverten Probe wird 1 g im Erlenmeyerkolben mit 7—10 ccm Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) übergossen und auf dem Sandbade erhitzt. Nach der Zersetzung gibt man 10 ccm destillierte Schwefelsäure hinzu und erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen. Nach dem Erkalten nimmt man die noch feuchte Masse mit Wasser auf, erhitzt zum Sieden und fällt durch einige Tropfen Salzsäure das Silber aus. Nach dem Abkühlen filtriert man Chlorsilber, Bleisulfat und Gangart ab und wäscht mit schwach schwefelsäurehaltigem Wasser aus. In dem Filtrat, das das Kupfer in schwefelsaurer Lösung enthält, gibt man für je 0,1 g Kupfer 1 g kristallisiertes Natriumthiosulfat in heißem Wasser gelöst und kocht ungefähr 2—3 Minuten lang, bis das Schwefelkupfer sich zusammengeballt hat. Darauf filtriert man schnell, wäscht mit kochendem Wasser aus, verascht den getrockneten Niederschlag im Porzellantiegel und wägt nach starkem Glühen bei Luftzutritt als CuO.

Maßanalytische Proben. Von den vielen Methoden, die vorgeschlagen sind, haben in der Praxis folgende besonders Anwendung gefunden: die von Low abgeänderte jodometrische Bestimmung von de Haen, Parkes Cyankaliumprobe und Volhards Rhodanammoniumprobe.

Jodometrische Bestimmung von de Haen. Diese Methode gründet sich auf die Reaktion

$$CuX_2 + 2KJ = 2KX + CuJ + J,$$

indem das bei dieser Umsetzung freiwerdende durch Thiosulfatlösung gemessene Jod einer äquivalenten Kupfermenge entspricht. Die Natriumthiosulfatlösung bereitet man sich durch Auflösen von 38 g reinem Salz in 1 l luftfreiem destilliertem Wasser. Zur Titerstellung löst man 0,2 g chemisch reines Kupfer in 4 ccm konzentrierter Salpetersäure, dampft die Lösung bis auf 1—2 ccm ein, setzt 5 ccm Wasser hinzu, übersättigt mit 5 ccm starkem Ammoniak und kocht 1 Minute lang. Dann setzt man 6 ccm konzentrierte Essigsäure und 50 ccm kaltes Wasser zu, kühlt ab und trägt so viel gepulvertes jodatfreies Jodkalium ein, bis sich das zunächst ausfallende Kuprojodid klar aufgelöst hat, was nur wenige Augenblicke erfordert. Nun wird die braune Lösung aus einer Bürette mit so viel Thiosulfatlösung versetzt, bis die Färbung weingelb geworden ist, dann wird Stärkelösung bis zur deutlichen Blaufärbung zugegeben und bis zum Verschwinden der Blaufärbung titriert. Die Menge der zugesetzten Ammoniakflüssigkeit und Essigsäure kann in erheblichem Maße wechseln, ohne das Resultat zu beeinträchtigen. Wenn die salpetersaure Lösung unmittelbar verwendet wird, erhält man etwas zu hohe Resultate.

Den Kupfergehalt in Erzen bestimmt man nach Low auf folgende Weise. Von dem sehr fein gepulverten Erz wägt man 1 g in einem 250 ccm fassenden Kolben ein, übergießt mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure und dampft bis fast zur Trockne ein, setzt 10 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu und kocht 2—3 Minuten lang. Dann setzt man 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu und

dampft ein, bis Schwefelsäuredämpfe auftreten. Nach dem Erkalten setzt man 10 ccm Wasser hinzu, kocht auf, filtriert in ein Becherglas von 8 cm Durchmesser (niedrige amerikanische Form) und wäscht das Filter mit schwach schwefelsäurehaltigem Wasser aus. Filtrat und Waschwasser sollen zusammen nicht über 75 ccm betragen. In das Filtrat bringt man einen 4 cm breiten und 7 cm langen Streifen von dickem kupferfreien Aluminiumblech, dessen Enden umgebogen sind, um ein festes Aufliegen auf dem Boden des Glases zu verhindern. Die Flüssigkeit wird nun im bedeckten Becherglase 6—7 Minuten lang stark gekocht. Die Lösung gießt man durch ein kleines Filter und wäscht Glas und Filter einige Male mit wenig heißem Wasser aus. Dann stellt man das Becherglas unter den Trichter, löst das auf dem Filter befindliche Kupfer in wenig starker Salpetersäure und wäscht mit wenig heißem Wasser aus. Das im Becherglas und am Aluminiumstreifen befindliche Fällkupfer löst man durch Zusatz von möglichst wenig Salpetersäure auf, spült den Aluminiumstreifen ab, setzt 0,5 g Kaliumchlorat hinzu, um etwa vorhandenes Arsen zu oxydieren, spült die Lösung in eine Porzellanschale, dampft bis auf 1—2 ccm ein und verfährt dann wie bei der Titerstellung. Bei einer Einwage von 1 g Erz genügen 3—5 g Jodkalium.

Parkes' Cyankaliumprobe. Diese Methode gründet sich auf die Reaktion

$$2(CuN_2O_6\cdot 4NH_3) + 5KCN + H_2O = Cu_2(CN)_2\cdot 2KCN + KCNO + 2KNO_3 + 2NH_4\cdot NO_3 + 6NH_3,$$

indem das durch Übersättigen mit Ammoniak entstehende blaue Kupferoxydsalz durch Zusatz von Cyankalium in farbloses Kaliumkupfercyanür umgewandelt wird. Die Cyankaliumlösung bereitet man sich durch Auflösen von 20 g reinem 98%igen Cyankalium in 1 l Wasser. Zur Titerstellung löst man 0,5 g chemisch reines Kupfer in 7 ccm Salpetersäure (1,2 spez. Gew.), spült die Lösung in einem 500 ccm-Meßkolben, versetzt mit Ammoniak in geringem Überschuß, gibt 30 ccm Ammoniumkarbonatlösung (1 : 10) hinzu, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und mischt durch wiederholtes Umschwenken. Von dieser Lösung entnimmt man mit einer Pipette 100 ccm, bringt sie in eine Porzellanschale und läßt aus einer Bürette so lange unter flottem Umrühren Cyankaliumlösung zufließen, bis die Flüssigkeit nur noch einen schwachen violetten Schein besitzt, der nach 1—2 Minuten verschwinden soll. Brauchbare Resultate erhält man nur, wenn bei allen Titrationen der Gehalt der Lösungen an Kupfer, Ammoniak und Ammonsalzen annähernd derselbe ist[1]). Störend wirken Nickel und Kobalt, da sie mit Ammoniak ebenfalls gefärbte Lösungen geben. Ebenso Mangan, das aber aus der ammoniakalischen Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd abgeschieden werden kann. Arsen und Antimon dürfen in der Lösung nur bis 0,5% enthalten sein. Zink erhöht den Cyankaliumverbrauch und

[1]) Über den Einfluſs der Ammoniakmenge s. Berg. u. Hüttenm. Ztschr. 1891, S. 27.

darf daher in größerer Menge nicht vorhanden sein. Ebenso stören Blei und Silber und müssen vorher abgeschieden werden.

Zur Bestimmung des Kupfers in Erzen löst man 1 g Kupferkies im Erlenmeyerkolben in 20 ccm Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) und erhitzt auf dem Sandbade, bis die rotbraunen Dämpfe verschwunden sind, dann setzt man 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu und erhitzt so lange, bis reichlich Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Nach dem Erkalten gibt man zu der noch feuchten Salzmasse 50 ccm Wasser und erhitzt 5—10 Minuten auf dem Sandbad. Sollte die Salzmasse trocken geworden sein, so erwärmt man sie vor dem Wasserzusatz mit 10 ccm 50%iger Schwefelsäure 10 Minuten lang. Nach dem Erkalten filtriert man in einen 250 ccm-Meßkolben und füllt bis zur Marke mit Wasser auf. Von dieser Lösung bringt man 50 ccm in einen Rundkolben, gibt 50 ccm Wasser und 30 ccm Ammoniak dazu, kocht auf und filtriert in eine Porzellanschale. Da der Eisenhydroxydniederschlag trotz sorgfältigen Auswaschens stets wägbare Mengen von Kupfer zurückhält, löst man ihn in möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure, fällt nochmals das Eisen mit Ammoniak, filtriert, wäscht aus und gibt dieses Filtrat ebenfalls in die Porzellanschale. Nach dem Abkühlem setzt man 5 ccm Ammoniumkarbonatlösung (1 : 10) hinzu und titriert wie bei der Titerstellung. Da diese Ausführung umständlich ist und wegen des Zurückhaltens an Kupfer durch den Eisenhydroxydniederschlag ungenau ist, tut man besser, aus der schwefelsauren Lösung das Kupfer durch Aluminium zu fällen[1]), das Fällkupfer nach dem Waschen in Salpetersäure zu lösen und diese Lösung nach dem Übersättigen mit Ammoniak zu titrieren.

Volhards Rhodanammoniumprobe. Bei dieser Methode wird das Kupfer aus salpetersaurer oder schwefelsaurer, nahezu neutraler Lösung durch einen geringen Überschuß von Rhodanammoniumlösung von bekanntem Gehalt als Kuprorhodanid gefällt, und der Überschuß des Fällungsmittels nach Zusatz von chlorfreiem Ferrisulfat und Salpetersäure durch Silbernitratlösung zurücktitriert. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$2\,CuSO_4 + 2\,NH_4CNS + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,Cu(CNS) + (NH_4)_2SO_4 + 2\,H_2SO_4.$$

Die Rhodanammoniumlösung bereitet man sich durch Auflösen von 7,5—8 g des käuflichen Salzes in Wasser und Verdünnen zu 1 l. Für die Silberlösung löst man 10,8 g chemisch reines Silber in reiner Salpetersäure (1,2 spez. Gew.), kocht bis die salpetrige Säure verschwunden ist, und verdünnt zu 1 l. Zur Titerstellung der Rhodanammoniumlösung wägt man 0,3—0,4 g chemisch reines Silber im Becherglas ab, löst in 8—10 ccm Salpetersäure (1,2 spez. Gew.), vertreibt die salpetrige Säure durch gelindes Sieden und läßt erkalten. Nun verdünnt man mit etwa 200 ccm Wasser, setzt 5 ccm einer kaltgesättigten Eisenalaun-

[1]) Edmund H. Miller fand, dafs die Kupferfällung durch Aluminium quantitativ verläuft, wenn Nitrate nicht zugegen sind. Eng. and Mining Journal 1903. Bd. 81, S. 520.

lösung hinzu und bringt, falls sich die Farbe des Ferrisalzes bemerkbar macht, dieselbe durch Zusatz von wenig Salpetersäure zum Verschwinden. Jetzt läßt man aus einer Bürette Rhodanlösung zufließen. Der anfangs in der Flüssigkeit suspendiert bleibende Niederschlag ballt sich bei gutem Umrühren zusammen und setzt sich schnell zu Boden. Jeder einfallende Tropfen bewirkt eine blutrote Färbung, die aber beim Umrühren sofort verschwindet, solange die Flüssigkeit noch Silbernitrat enthält. Man setzt so lange Rhodanlösung hinzu, bis die über dem Silberrhodanid befindliche klare Flüssigkeit nach öfterem Umrühren licht rot gefärbt ist. Aus dem Verbrauch der Rhodanlösung und der eingewogenen Silbermenge berechnet man den Titer für Silber. Aus der obigen Gleichung und der Gleichung $AgNO_3 + NH_4CNS = AgCNS + NH_4NO_3$ geht hervor, daß 107,934 Teile Silber ebensoviel Rhodanammonium zur Fällung brauchen als 63,6 Teile Kupfer; man erhält daher den Titer der Rhodanlösung für Kupfer, wenn man den Titer für Silber mit $\frac{63,6}{107,934} = 0,5892$ multipliziert. Nun muß man noch das Verhältnis der Silberlösung zur Rhodanlösung bestimmen. Zu diesem Zweck nimmt man von der Silberlösung 20—30 ccm, bringt sie in ein Becherglas, setzt Ferrisulfatlösung hinzu und titriert mit der Rhodanlösung wie eben beschrieben.

Die salpetersaure oder schwefelsaure Kupferlösung wird mit chlorfreiem, kohlensauren Natron oder mit Natronlauge neutralisiert, bis infolge Abscheidung eines basischen Kupfersalzes eine bleibende Fällung entsteht. Nun fügt man so viel gesättigte, wäßrige schweflige Säure hinzu, daß die Flüssigkeit stark nach derselben riecht (für etwa 0,5 g Cu ungefähr 50 ccm). Hierbei löst sich die Trübung wieder auf. Dann erhitzt man zum Kochen und gibt Rhodanlösung hinzu. Enthält die Erzlösung außer Kupfer noch Eisen, was meistens der Fall ist, entsteht auch nach Ausfällung der Gesamtmenge des Kupfers an der Einfallstelle der Rhodanlösung eine dunkle, durch die Bildung von Eisenrhodanid verursachte Färbung, welche beim Umrühren durch die Wirkung der schwefligen Säure wieder verschwindet. Das Kupfer scheidet sich als weißes Kuprorhodanid aus. Wenn keine Farbenveränderung mehr hervorgerufen wird, hört man mit dem Zusatz der Rhodanlösung auf, nachdem man noch einen Überschuß von 3—4 ccm gegeben hat. Die Mischung läßt man nun erkalten und spült sie mit Wasser in einen 500 ccm-Meßkolben, verdünnt bis zur Marke, mischt und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Becherglas. Hiervon entnimmt man 100 ccm, versetzt mit 5 ccm Eisenalaunlösung und einigen Tropfen Salpetersäure und titriert mit der auf Rhodanammoniumlösung gestellten Silberlösung bis zum Verschwinden der Eisenrhodanidfärbung. Hieraus ergibt sich die zur Fällung des Kupfers nötige Menge der Rhodanlösung und somit der Kupfergehalt des Erzes. Da Silber, Quecksilber, Cyan und die Halogene störend wirken, müssen sie vorher abgeschieden werden.

Kolorimetrische Proben. Ursprünglich von Jaquelin und von Hubert benutzt unter Verwendung von nur einer Normal- oder Musterflüssigkeit mit bestimmtem Gehalt und Vergleichung derselben mit der Probeflüssigkeit in einer einseitig geschlossenen graduierten Röhre, indem bei reicheren Substanzen die Probeflüssigkeit, bei ärmeren die Musterflüssigkeit bis Erreichung gleicher Farbenintensitäten verdünnt, dann das Volumen gemessen und der Kupfergehalt berechnet wird. Die Proben werden fast nur benutzt, um Kupfer in armen Erzen, Hüttenprodukten und Schlacken zu bestimmen, deren Gehalt nicht wesentlich über 1 % beträgt. Ist der Kupfergehalt beträchtlich höher, so sind die Lösungen intensiv gefärbt und lassen sich schwer vergleichen. Solche Lösungen müssen zum Vergleich stark verdünnt werden, wodurch der bei der Schätzung unvermeidliche Fehler sich entsprechend erhöht. Außerdem ist darauf zu achten, daß man eine aus schwefelsaurer Lösung erhaltene ammoniakalische Lösung nur mit solcher, und eine Nitratlösung nur mit einer Nitratlösung vergleicht, da die Intensität dieser Lösungen nicht die gleiche ist. Ebenso müssen die Flüssigkeiten dieselbe Temperatur haben. Zur Herstellung der Lösungen verwendet man destilliertes Wasser und Ammoniak frei von organischen Stoffen, weil sonst die blaue Farbe nicht rein ist. Für die Musterflüssigkeiten bereitet man sich eine schwefelsaure oder salpetersaure Kupferlösung, die in 100 ccm genau 100 mg Kupfer enthält. Von dieser Lösung bringt man 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 ccm in ein Becherglas, übersättigt schwach mit Ammoniak, verdünnt mit Wasser und spült die Lösungen in die Musterflaschen, die mit dicht schließenden Glasstopfen versehen aus rein weißem Glas hergestellt sind. In diesen Flaschen verdünnt man die Flüssigkeiten mit Wasser auf 150 ccm, mischt gut durcheinander und hebt die Flaschen vor Licht geschützt auf.

Beim Fällen eisenhaltiger Kupferlösungen durch Ammoniak hält das Eisenoxydhydrat immer Kupfer zurück; Ausgleichen dieses Rückhaltes durch Zusatz von Eisen in solcher Menge, wie sie ungefähr dem Eisengehalt der Probe entspricht, bei Herstellung der Musterflüssigkeit (Schlackenproben in Swansea). Organische Stoffe in Berührung mit Salpetersäure erzeugen mit Ammoniak leicht einen bei der Farbenvergleichung störenden grünlichen Stich der Kupferlösung (daher Brennen von Kupferschiefer, Anwendung von, von organischen Substanzen freiem Ammoniak und Verbrennen von Filtern vor Berührung mit Salpetersäure); trübe werdende ammoniakalische Lösungen (z. B. beim Verdünnen mit gewöhnlichem Wasser bei einem Bleigehalte, indem sich Blei zu Zehntelprozenten in Ammoniak löst), läßt man sich klären und filtriert nochmals.

Mansfeld: Glühen von 2 g gepulvertem Kupferschiefer in einem Porzellanschälchen unter sorgfältigem Umrühren zur Verbrennung des Bitumens, Versetzen der abgekühlten Masse in einem Bechergläschen mit 15 ccm eines Gemisches aus 3 Teilen Schwefel-

säure von 30° Bé. und 1 Teil Salpetersäure, Eindampfen auf dem Sandbade bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen zum dicken Brei, Aufnehmen mit Wasser und Überführen in ein mit Marke versehenes Zylinderglas mit Fuß, welches bis zur Marke das 1½fache Volumen des Normalglases faßt, Zusatz von 30 ccm, von organischen Substanzen freiem konzentrierten Ammoniak, Auffüllen mit Wasser bis zur Marke, Umrühren, Absetzenlassen des Niederschlages, Abfiltrieren eines Normalglases voll von der Lösung und Vergleichen des blauen Farbentons mit Musterflüssigkeiten von bekanntem Kupfergehalt in genau gleichen Gläsern. Die Musterflüssigkeiten werden aus Schiefern von genau bekanntem Kupfergehalt nach obigem Verfahren hergestellt. — Oder Kalzinieren von 1 g Kupferschiefer, Erhitzen während ¼ Stunde mit 10 ccm Salpetersäure in einem bedeckten Becherglase im Sandbade, Zusatz von 20 ccm Ammoniak und 50 ccm Wasser, Umrühren und Erhitzen auf dem Sandbade bis zu eintretendem Brodeln, Filtrieren, Auswaschen mit kaltem, nicht heißem Wasser wegen Zersetzbarkeit der ammoniakalischen Kupferlösung usw.

Auf den Hüttenwerken am Oberen See werden die Schlacken gewöhnlich kolorimetrisch probiert. Von der sehr fein gepulverten Schlacke werden 2,5 g in einer Porzellanschale mit 15 ccm Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) übergossen und gekocht, bis die roten Dämpfe verschwunden sind. Dann gibt man 10 ccm destillierte Schwefelsäure zu und erhitzt weiter, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen. Die noch feuchte Masse nimmt man mit Wasser auf, übersättigt mit Ammoniak, filtriert mit Hilfe einer Saugpumpe in eine mit Marke versehene 200 ccm-Flasche, filtriert und wäscht den Niederschlag mit verdünntem Ammoniak (1 : 10) aus. Die abgekühlte Flüssigkeit füllt man bis zur Marke auf und vergleicht die Farbe mit Musterflüssigkeiten.

Kupferbestimmung im Kupferstein und im Pyrit.

In den Laboratorien der Canadien Copper Company, Copper Cliff and Great Lakes Copper Company, Sudbury löst man von Schwefelerzen und Kupfersteinen 1 g der fein gepulverten Substanz in einem Becherglas in 4 ccm 50%iger Schwefelsäure und 10 bis 15 ccm starker Salzsäure, erhitzt die Masse, bis das Aufbrausen nachläßt, setzt dann 5—10 ccm Salpetersäure zu und verdampft bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen. Zeitdauer 1—2 Stunden. Dann nimmt man mit Wasser auf, filtriert in ein Becherglas, setzt 10 Tropfen Salpetersäure hinzu und fällt das Kupfer auf einem Konus elektrolytisch über Nacht mit 0,3 Ampère aus.

In Pyriten bestimmt man das Kupfer nach Franck-Johansson, indem man 5 g Erz nach Lunge mit Königswasser behandelt (3 Volumen Salpetersäure 1,4 spez. Gew. und 1 Volumen rauchende Salzsäure) und mit Schwefelsäure abraucht oder bei sehr viel gangarthaltigen Erzen das vorher totgeröstete Erz mit Kalium-Natriumkarbonat im Platintiegel aufschließt, die Schmelze in Salzsäure und Wasser löst, filtriert, die Lösung auf 200—250 ccm verdünnt, Aluminium-

blech zusetzt und die Flüssigkeit auf ungefähr 40° erwärmt. Wenn das Kupfer gefällt ist, was man an dem Hellwerden der Flüssigkeit erkennt, filtriert man das ausgeschiedene Kupfer, entfernt das am Aluminium haftende Kupfer durch Abreiben, wäscht gut aus, verascht das Filter, löst in Salpetersäure, setzt Schwefelsäure zu und fällt das Kupfer elektrolytisch.

Auf der Duisburger Kupferhütte[1]) bringt man 5 g von dem pulverisierten und bei 100° getrockneten Kies in einen schräg gestellten Erlenmeyerkolben mit 60 ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. allmählich in Lösung. Sobald die heftige Einwirkung vorbei ist, wird der Kolben erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen. Der trockene Rückstand wird in 50 ccm Salzsäure (1,19 spez. Gew.) aufgelöst, zur Entfernung von Arsen und Reduktion des Eisens unterphosphorigsaures Natron (2 g NaH_2PO_2 in 5 ccm Wasser aufgelöst) zugegeben und einige Zeit gekocht. Man setzt nun einen Überschuß von konzentrierter Salzsäure zu, verdünnt mit etwa 300 ccm heißem Wasser, leitet Schwefelwasserstoff ein, filtriert und wäscht den Niederschlag gut aus. Man stößt das Filter mit einem Glasstab durch, spritzt den Niederschlag in das Fällungsgefäß, bringt die noch am Filter haftenden Sulfide sowie die Hauptmenge des Niederschlages durch Salpetersäure in Lösung und dampft den Inhalt des Kolbens zur Trockne. Man nimmt mit Salpetersäure und Wasser auf, neutralisiert mit Ammoniak und setzt verdünnte Schwefelsäure in geringem Überschuß zu. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit filtriert man vom Bleisulfat und Rückstand ab, wäscht Kolben und Filter mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, setzt zum Filtrat 3—8 ccm Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) und fällt das Kupfer elektrolytisch. Von den gefundenen Prozenten Cu wird 0,01 % für Bi und Sb abgezogen.

Nach Nahnsen[2]) übergießt man 12,5 g sehr fein gepulverten, trockenen Kies in einem zirka 17 cm hohen, dünnwandigen Becherglas mit 10 ccm Wasser und 1 ccm starker Schwefelsäure, bedeckt das Glas mit einer Porzellanschale und fügt nach und nach Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) hinzu, bis kein Aufschäumen mehr erfolgt. Dann erhitzt man zum Sieden, entfernt nach einigen Minuten die Porzellanschale und fährt unter häufigem Umschwenken mit dem Sieden fort, bis die Masse dickflüssig geworden ist und sich gelbe Salzteile ausscheiden. Nun bringt man durch Zusetzen von heißem Wasser die Salzmasse schnell in Lösung. Die erkaltete Lösung wird in einen 250 ccm-Kolben mit Marke gebracht, mit Wasser aufgefüllt, gut durchgemischt und durch ein trockenes Filter gegossen. In 200 ccm von diesem Filtrat leitet man so lange Schwefelwasserstoff in flottem Strom ein, bis der Niederschlag sich zusammengeballt hat, und die überstehende Flüssigkeit klar erscheint. Man filtriert und wäscht im Becher-

[1]) Lunge, Taschenbuch für Sodafabrikation.
[2]) Chem. Ztg. 1887, S. 692.



glas mit heißem ausgekochten Wasser aus. Den auf dem Filter befindlichen Niederschlag spült man mit möglichst wenig heißem Wasser in das Becherglas zur Hauptmenge und fügt so viel konzentrierte Schwefelnatriumlösung hinzu, bis die Flüssigkeit nach einigen Minuten langem Sieden keinen Schwefel mehr ungelöst enthält. Man verdünnt mit heißem Wasser, läßt an einem warmen Ort absetzen, filtriert und wäscht das auf diese Weise von Arsen und Antimon befreite Schwefelkupfer mit heißem Wasser aus. Da das Schwefelkupfer stets noch Spuren von Schwefeleisen enthält, behandelt man es mit heißem Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugefügt werden, wäscht es chlorfrei und wägt es als Kupfersulfür.

Untersuchung von Handelskupfer.

Hierzu eignet sich am besten die Methode von Hampe, nach welcher man aus der schwefelsauren Lösung des Kupfers, nachdem Bleisulfat und die unlöslichen Antimonate des Kupfers und Wismuts filtriert sind, die Hauptmenge des Kupfers in der Kälte durch eine gerade hinreichende Menge von Rhodankalium als Rhodanür ausfällt, während wenig Kupfer, alles Arsen, Antimon, Wismut, Zinn, Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan in Lösung bleiben und daraus bestimmt werden können.

In einem geräumigen Becherglase löst man 25 g Kupfer unter Erwärmen in einer Mischung von 200 ccm Wasser, 100 ccm reiner Schwefelsäure und 45—46 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,210 auf. Darauf verdünnt man die Lösung mit 200 ccm Wasser und sammelt Bleisulfat, Kupfer- und Wismutantimonat auf einem möglichst kleinen Filter. Nach dem Auswaschen der Niederschläge trocknet man das Filter, bringt die Hauptmenge so weit als möglich herunter und zerstört das Filter in einem Porzellantiegel durch Erwärmen mit starker Salpetersäure, Eindampfen und vorsichtiges Erhitzen des Rückstandes unter Zusatz von etwas Ammoniumnitrat. Nach dem Erkalten bringt man die Hauptmenge dazu und schmilzt im bedeckten Tiegel bei mäßiger Temperatur mit dem drei- bis sechsfachen Gewicht einer Mischung aus gleichen Teilen Schwefel und Soda. Die erkaltete Schmelze laugt man mit Wasser aus, filtriert das Wismut und Kupfer enthaltende Schwefelblei ab und wäscht es anfangs mit verdünnter Schwefelkaliumlösung, später mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser aus. Das unreine Schwefelblei löst man in Salpetersäure, dampft mit Schwefelsäure ab, filtriert und wägt das reine $PbSO_4$. Das schwefelsaure Filtrat übersättigt man ganz schwach mit Ammoniak, erwärmt gelinde, filtriert das Wismuthydroxyd ab, wäscht kurze Zeit aus, löst das durch etwas basisches Sulfat verunreinigte Hydroxyd in wenig Salpetersäure und dampft die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel ein, erhitzt auf dem Finkenerturm und zerstört zuletzt das Nitrat durch Glühen des Tiegels über freier Flamme. $Bi_2O_3 \cdot 0,8968 = Bi$.

Die Sulfosalzlösung säuert man mit verdünnter Schwefelsäure

an, erwärmt gelinde, filtriert das ausgefallene Schwefelantimon, wäscht mit stark verdünntem Schwefelwasserstoffwasser aus, löst den Niederschlag auf dem Filter in wenig gelbem Schwefelammonium, dampft die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel ein, bedeckt den Tiegel mit einem durchlochten Uhrglas und läßt rauchende Salpetersäure zufließen, wodurch das Schwefelantimon augenblicklich fast ohne Schwefelabscheidung zu SbO_2 und H_2SO_4 oxydiert wird. Nach dem Abspritzen des Uhrglases dampft man ein, verjagt auf einem Finkenerturm (Fig. 62) die Schwefelsäure, glüht im unbedeckten Tiegel stark, schließlich über einem Gebläse und wägt das SbO_2.

Das etwa 200 ccm betragende Filtrat vom Bleisulfat, Kupfer- und Wismutantimonat erwärmt man auf 40° und leitet zur Zerstörung der darin enthaltenen geringen Menge Salpetersäure so lange schweflige Säure ein, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen. Beim weiteren Einleiten scheidet sich das in der Lösung befindliche Silber metallisch aus; durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure fällt man das noch in Lösung befindliche Silber als Chlorsilber aus, das man nach 24 Stunden filtriert, im Wasserstoffstrom reduziert und wägt. Die Lösung bringt man in einen Zweilitermeßkolben, leitet reichlich schweflige Säure ein und setzt nach und nach eine zur Fällung des Kupfers beinahe ausreichende Menge einer wäßrigen Lösung von reinem Rhodankalium hinzu. Den Gehalt der Rhodankaliumlösung[1]) ermittelt man durch Titration mit Silberlösung nach der Methode von Volhard (s. Silber S. 110). 107,934 Ag entsprechen 63,6 Cu. Etwa 500 ccm Rhodankaliumlösung sollen zur Fällung von 25 g Kupfer genügen. Mit dem Einleiten der schwefligen Säure hört man auf, wenn die Flüssigkeit nach dem Umschwenken deutlich danach riecht. Dann füllt man mit Wasser bis zur Marke an, gießt den Inhalt in ein trockenes Becherglas und rührt darin gut um. Nach dem Absetzen des Niederschlages filtriert man den größten Teil durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Becherglas und entnimmt zur Analyse genau 1800 ccm. Hierin verjagt man die schweflige Säure durch Erhitzen und leitet dann längere Zeit Schwefelwasserstoff ein. Die Sulfide von Kupfer,

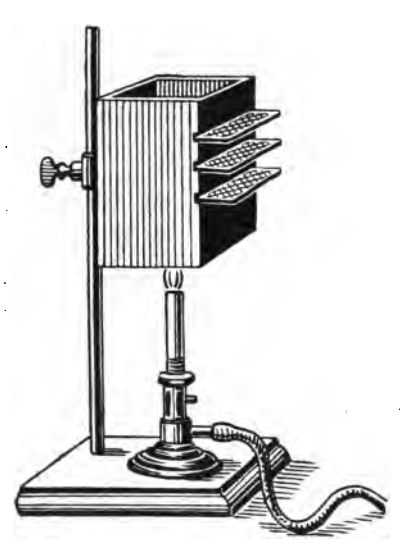


Fig. 62.

[1]) Über Bereitung der Rhodankaliumlösung s. S. 78 Rhodanürprobe.

Arsen, Antimon und eventuell etwas Wismut filtriert man, wäscht mit verdünntem, schwach schwefelsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser aus, löst auf dem Filter in Salzsäure und wenig Kaliumchlorat und macht die Lösung nach dem Zusatz von einigen Dezigramm Weinsäure und Verdünnen auf ungefähr 50 ccm stark ammoniakalisch. Zu dieser Lösung gibt man nach dem Verfahren von Finkener kleine Zusätze von verdünntem Schwefelwasserstoffwasser und bringt durch Erwärmen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade die Sulfide von Kupfer und eventuell Wismut zum Zusammenballen. Zu der geklärten Flüssigkeit setzt man nun noch so lange Schwefelwasserstoffwasser zu, als noch ein Niederschlag entsteht. Dann filtriert man schnell und wäscht mit Wasser aus, dem ein Tropfen Schwefelammon zugesetzt worden ist. Auf das Filter bringt man konzentrierte, erwärmte Cyankaliumlösung und löst hierdurch das Schwefelkupfer auf, wäscht mit warmem Wasser aus, löst das zurückbleibende Bi_2S_3 in verdünnter Salpetersäure und bestimmt es, wenn reichlich vorhanden, gewichtsanalytisch wie oben angegeben, sonst kolorimetrisch (s. Wismut S. 158).

Das Filtrat vom Schwefelkupfer und Schwefelwismut säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, erwärmt und fällt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, Arsen und Antimon, löst auf dem Filter in Salzsäure und wenig Kaliumchlorat, setzt etwas Weinsäure hinzu, übersättigt stark mit Ammoniak, setzt Magnesiamischung und $^1/_3$ Volumen absoluten Alkohol hinzu und läßt unter einer Glasglocke 48 Stunden stehen. Nachdem filtriert man, wäscht den Niederschlag mit einer Mischung von 1 Volumen starkem Ammoniak, 3 Volumen Wasser und 2 Volumen absolutem Alkohol aus und wägt als Magnesiumpyroarsenat. Das Filtrat hiervon erwärmt man zur Verjagung des Alkohols und der Hauptmenge des Ammoniaks einige Zeit gelinde, säuert mit Schwefelsäure an, fällt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff Antimon und verfährt weiter wie oben angegeben.

Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag, das Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan enthält, dampft man ein und verjagt den größten Teil der Schwefelsäure. Der Zusatz von viel Schwefelsäure war nötig, um die Abscheidung basischer Wismut- und Antimonsalze beim Verdünnen auf 2 l zu verhindern. Nach mäßigem Verdünnen oxydiert man das Eisen durch Bromwasser und fällt die Metalle gemeinschaftlich durch Kochen mit Natronlauge, löst das Gemisch der Oxyde in heißer verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas wäßriger schwefliger Säure, dampft die Lösung auf dem Wasserbade unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure ab, nimmt mit Wasser auf, neutralisiert mit Natriumkarbonat, setzt Natriumazetatlösung hinzu und fällt durch Aufkochen das Eisen. Aus dem Filtrat fällt man Nickel und Kobalt elektrolytisch. Etwa vorhandenes Mangan scheidet sich bei der Elektrolyse als wasserhaltiges Superoxyd in braunen Flocken ab und haftet teilweise an der Anode, läßt sich aber leicht abreiben. Nach Beendigung

der Elektrolyse filtriert man das Mangansuperoxyd, wäscht gut aus, verascht das Filter, glüht stark und wägt als Mn_3O_4.

Bei der Berechnung der Analyse muß man das Volumen des aus 25 g Kupfer erhaltenen Rhodanürs berücksichtigen, das nach Hampe das spez. Gew. 2,999 besitzt und 1 Volumen von 15,983 ccm einnimmt. Die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit in der Zweiliterflasche besitzt also ein Volumen von 1984,017 ccm. Man muß daher die erhaltenen Resultate mit $\frac{1984,017}{1800} = 1,102$ multiplizieren.

Einzelbestimmungen.

Gesamtsauerstoff bestimmt man durch Überleiten von Wasserstoff über das in einem Kugelrohr aus schwer schmelzbarem Glase zur dunklen Rotglut erhitzte Kupfer. Nach Classen verfährt man folgendermaßen: Durch einen Magneten entfernt man aus den Kupferspänen das Eisen, kocht sie zur Entfettung kurze Zeit mit Kalilauge, dekantiert einige Male mit Wasser und entfernt dieses durch absoluten Alkohol. 30—50 g auf diese Weise gereinigte Späne bringt man in das vorher getrocknete und gewogene Kugelrohr. Das Trocknen des Rohres geschieht durch Durchleiten von trockener Luft unter Erwärmen. In diesem Rohre werden die Späne zuerst in einem Kohlensäurestrom mäßig erhitzt. Die Kohlensäure muß frei von Luft sein. Man muß deshalb die Marmorstücke, die man zur Bereitung benutzt, in einer Flasche mit Wasser bedecken und daraus die Luft durch Evakuieren mit einer Luftpumpe entfernen. Ebenso muß die Salzsäure luftfrei gemacht werden. Gereinigt wird die Kohlensäure, indem man sie durch Waschflaschen leitet, die beschickt sind mit: 1. Lösung von Natriumbikarbonat; 2. Stücken von Natriumbikarbonat; 3. Lösung von Silbernitrat; 4. Bimsstein mit Silbernitrat getränkt; 5. konzentrierter Schwefelsäure; 6. porösem Chlorkalzium. Erst nachdem der Kohlensäurestrom 2 Stunden lang die Waschflaschen passiert hat, leitet man ihn durch das Kugelrohr und trocknet durch Ermärmen des Rohres die darin befindlichen Kupferspäne. Nach einiger Zeit läßt man erkalten, verdrängt die Kohlensäure durch trockene Luft und wägt. Darauf verdrängt man die Luft durch gereinigten, trockenen Wasserstoff, erhitzt allmählich zum Glühen, erhält darin ungefähr 15—20 Minuten, läßt im Wasserstoffstrom erkalten, verdrängt den Wasserstoff durch trockene Luft und wägt. Im Kupfer enthaltenes Arsen und Antimon verflüchtigen sich hierbei, setzen sich aber, wenn das Rohr lang genug ist, am kalten Ende wieder ab. Schwefel verflüchtigt sich als Schwefelwasserstoff, wird in einer Vorlage durch Bromsalzsäure zu Schwefelsäure oxydiert und als $BaSO_4$ gewogen. Der Gewichtsverlust vermindert um das Gewicht des Schwefels ist das Gewicht des Sauerstoffes.

Schwefel bestimmt man nach Lobry de Bruyn, indem man 5 g Kupfer in Salpetersäure löst und das Kupfer aus der salpeter-

sauren Lösung elektrolytisch fällt. Die entkupferte Lösung wird mit reiner Salzsäure zur Vertreibung der Salpetersäure einige Male abgedampft, der Rückstand mit Wasser und Salzsäure aufgenommen und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt.

Arsen bestimmt man nach Pufahl durch Auflösen von 5 bis 10 g Kupfer in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 in einem langhalsigen Kolben von ungefähr 1/2 l Inhalt aus Jenenser Glas. Nach dem Lösen setzt man so viel Schwefelsäure hinzu, als zur Überführung des Kupfers in Sulfat nötig ist, und einen Überschuß von 2 ccm. Die Lösung wird nun in dem Kolben durch Umschwenken über freiem Feuer so weit eingedampft, bis reichliche Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Nach dem Erkalten fügt man 30 g in Salzsäure (spez. Gew. 1,124) gelöstes, arsenfreies Eisenchlorür und 75—100 ccm rauchende Salzsäure hinzu, verschließt den Kolben mit einem grauen Kautschukstopfen, durch den ein „Entenschnabel“ gesteckt ist, und erhitzt, bis die Flüssigkeit anfängt zu stoßen. Das überdestillierte Arsenchlorür wird in Wasser aufgefangen und mit Jodlösung titriert (s. Arsen S. 176). Geringe Mengen Antimon stören hierbei nicht.

Phosphor. Man löst das Kupfer in möglichst wenig Salpetersäure und fällt die Phosphorsäure durch Molybdänlösung. Enthält das Kupfer reichlich Arsen, so enthält der gelbe Niederschlag auch Arsensäure. In diesem Falle löst man ihn nach dem Auswaschen in verdünntem Ammoniak, fällt durch Zusatz von Magnesiamischung Phosphorsäure und Arsensäure zusammen aus, löst den Niederschlag nach dem Auswaschen in Salzsäure und fällt das Arsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. In dem Filtrat kann die Phosphorsäure frei von Arsen bestimmt werden.

Wismut. Nach W. Hampe löst man 10 g Kupfer in 40 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4), setzt 20 ccm Schwefelsäure (1 : 1) hinzu, dampft in einer Platinschale ein und erhitzt auf dem Finkenerturm, bis Schwefelsäure abzurauchen beginnt. Den Rückstand löst man unter Erwärmen in 175 ccm einer Mischung von 25 ccm Schwefelsäure (1 : 1) und 150 ccm Wasser. Nach einigen Stunden filtriert man das wismutfreie Bleisulfat. Das Filtrat versetzt man mit 25 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,125), verdünnt im Becherglase mit Wasser auf 350 ccm und leitet Schwefelwasserstoff in flottem Strom ein. Darauf erwärmt man das Becherglas eine Stunde lang im kochenden Wasserbad, bringt den Niederschlag auf ein geräumiges Filter und wäscht ihn mit ausgekochtem heißen Wasser aus. Den feuchten Niederschlag bringt man mittels eines Spatels so weit als möglich in das Becherglas zurück, setzt festes Cyankalium hinzu, bis sich das Sulfid zur weingelben Flüssigkeit auflöst. Man rührt öfters mit einem Glasstab um, verwendet aber hierbei kein oder möglichst wenig Wasser, denn das Sulfid enthält meistens genügend Wasser. Darauf erwärmt man gelinde und gießt die Flüssigkeit durch dasselbe Filter, um den hierauf verbliebenen Rest von Sulfid zu lösen. Sollte dies nicht voll-

ständig gelingen, so löst man ihn in frischer Cyankaliumlösung. Auf dem Filter und im Becherglas bleibt Bi_2S_3 zurück. Man wäscht mit ausgekochtem warmen Wasser aus, löst in verdünnter Salpetersäure, versetzt die Lösung mit Ammoniak und Schwefelammon in geringem Überschuß, läßt 10 Minuten auf einem heißen Wasserbad stehen, filtriert das Bi_2S_3 ab, löst es in verdünnter Salpetersäure, setzt zu der Lösung tropfenweise Ammoniak in sehr geringem Überschuß, um noch Spuren von Kupfer zu lösen. Das gefällte $Bi_2(OH)_6$ filtriert man, löst es in verdünnter Salpetersäure, dampft die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel ab usw. (s. Wismut S. 158) oder bestimmt es kolorimetrisch (s. Wismut S. 158). Hatte man das Kupfer elektrolytisch gefällt, so ist alles Wismut beim Kupfer, das man wie vorstehend behandelt.

Antimon bestimmt man, wie in der Gewichtsanalyse angegeben ist.

Schwarzkupfer.

Die Untersuchung geschieht nach den für Handelskupfer angegebenen Methoden.

Silber.

Erze. Gediegen Silber, oft geringe Mengen Gold, Quecksilber, Kupfer, Eisen, Arsen und Antimon enthaltend, Antimonsilber, bis zu 94% Ag, Tellursilber Ag_2Te mit 62,79% Ag, Silberglanz, Ag_2S mit 87,1% Ag, Sprödglaserz, Ag_5SbS_4 mit 68,56% Ag, dunkles Rotgiltigerz, $3\,Ag_2S$, Sb_2S_3 mit 59,8% Ag, lichtes Rotgiltigerz, $3\,Ag_2S$, As_2S_3 mit 65,5% Ag, Polybasit, $9(Cu, Ag)_2S$, $(SbAs)_2S_3$ bis 72% Ag, Stephanit, $5\,Ag_2S$, Sb_2S_3 mit 68% Ag, Silberkupferglanz, $Cu_2S + Ag_2S$ mit 53% Ag, Hornsilber, AgCl mit 72,5% Ag, Jodsilber, AgJ mit 46% Ag, Bromsilber, AgBr mit 57,45% Ag.

Proben für Erze usw. Die trockenen Proben beruhen darauf, das Silbererz durch Blei oder Bleioxyd zu zerlegen, das frei gemachte Silber an einen Überschuß des Bleies zu binden und fremde Substanzen durch passende Zuschläge zu verschlacken, dann das silberhaltige Blei (Werkblei) zur Abscheidung des Silbers abzutreiben. Je nach den fremden Beimengungen kann das Verbleien im Ansiedescherben, (Ansiede- oder Eintränkprobe) oder im Tiegel (Tiegelprobe) erfolgen; seltener treibt man den bei Bleiproben erhaltenen Regulus ab (kombinierte Blei- und Silberprobe).

Die Tiegelprobe gestattet das Nehmen größerer Probequanten, was auf den Silberverlust günstig einwirkt, und empfiehlt sich besonders bei armen sowie bei antimon- und arsenfreien Substanzen (Chlor-, Brom-, Jodsilber, Schlacken), ferner bei solchen

Erzen (z. B. mit gediegen Silber), oder für Silberkrätzen von sehr ungleichmäßiger Zusammensetzung; die Ansiedeprobe mehr für Schwefel, Antimon und Arsen enthaltende Erze, jedoch auch für die übrigen Substanzen, so daß diese Probe eine generelle; indes ist bei Substanzen der erstgenannten Art die Tiegelprobe einfacher, billiger und führt rascher zum Ziele. In Amerika ist die Tiegelprobe, in Deutschland die Ansiedeprobe mehr üblich, ohne daß die eine der anderen merklich überlegen wäre. Bei Vergleichung der Ansiede- und Tiegelprobe für Krätzen hat Görz gefunden, daß nichtkohlehaltige, edelmetallreiche und das Edelmetall chemisch enthaltende Aschen zweckmäßiger nach der Ansiedeprobe, kohlehaltige Abgänge dagegen in Bleituten verschmolzen werden, da sie sonst bei der Ansiedeprobe spritzen. Die Schlacke vom Tiegelschmelzen hält wägbare Spuren von Edelmetall zurück, während bei der Ansiedeprobe kein wesentlicher Verlust stattfindet, und die Werte zeigen größere Gleichmäßigkeit.

Nasse Proben sind wenig gebräuchlich.

Trockene Proben.

Darstellung von Werkblei.

Ansiede-, Verschlackungs- oder Eintränkprobe. Oxydierendes Schmelzen von Erzen mit Blei, welches letztere sich oxydiert, das Bleioxyd Sauerstoff an die Schwefel-, Antimon- und Arsenmetalle abgibt und auch die gebildeten Oxyde und vorhandene Erden verschlackt, wobei man der Verschlackung von basischen Erden durch Boraxzusatz zu Hilfe kommt.

Beim Beschicken kommen in Betracht:

Die Menge des anzuwendenden Bleies (entweder silberfreies Kornblei, welches abgemessen wird [S. 12, 46], oder silberhaltiges Kornblei, dessen Silbergehalt durch Zulegen des daraus erfolgenden entsprechenden Silberkornes zu den Gewichten beim Wägen in Abrechnung gebracht wird) richtet sich nach der leichteren oder schwierigeren Zersetzbarkeit der Schwefel-, Antimon- und Arsenmetalle durch Bleioxyd (S. 46) oder nach der Abwesenheit solcher.

Die zu nehmenden Bleimultiplen vom Erz nennt man Bleischweren. Probierblei soll möglichst frei von Wismut sein, weil dieses von dem später erhaltenen Silberkorn zurückgehalten wird und das Resultat stark beeinflussen kann.

Am leichtesten wird Schwefelblei zersetzt, dann folgen Schwefeleisen und Schwefelzink, dann Schwefelkupfer und am schwierigsten geschwefelte und arsenizierte Kupfer- und Nickelerze.

Die Boraxmenge richtet sich nach der Strengflüssigkeit der Erden (Kieselsäure und tonige Substanzen verlangen wenig, Kalkerde und Magnesia viel Borax) und der erzeugten Metalloxyde

(viel erfordern Eisenoxyd, Zinkoxyd, Zinnoxyd, Nickel- und Kobalterze, wenig Kupferoxyd, Wismutoxyd usw.).

Man darf in jedem Falle anfangs nur wenig Borax nehmen, damit die ganze Oberfläche der Schmelze sich damit nicht überzieht und den Luftzutritt abschließt; wenn mehr nötig, dann Nachsetzen von Borax vor dem letzten Heißtun. Viel Antimon- und Zinkoxyd machen demnächst die Kapellen rissig.

Die Anzahl der einzuwägenden Proben nimmt mit der Größe des Silbergehaltes und der Ungleichartigkeit des Erzes zu, z. B. bei Erzen mit 0,4—0,79 % wägt man zweifach ein, von 0,8—1,49 % dreifach, von 1,5—2,9 % sechsfach, von 3 % und mehr 8—10fach und nimmt dann das arithmetische Mittel.

Die Größe der Abwage bei unter 1 % Silbergehalt 5 g, bei über 1 % 2,5 g, bei sehr reichen 1—0,5 g; bei sehr armen Erzen werden die beim Ansieden erfolgenden Bleikönige durch weiteres Zusammenschlacken konzentriert (Konzentrationsprobe).

Nachstehende Tabelle gibt einige Beispiele für verschiedene Beschickungen:

Silberhaltige Substanzen	Blei -fach	Borax %	Anmerkungen
Amalgamierrückstände	12—15	bis 15	Man siedet zwei Proben, jede zu 5 g an und treibt die erfolgenden beiden Könige auf einer Kapelle ab.
Antimonerze	16	200	2 g zur Probe.
Antimonsilber	32	300	Desgleichen.
Argentan	20—24	bis 40	3 g zur Probe.
Arsenikalische Erze	bis 16	bis 50	Hohe Temperatur beim Ansieden, um Randbildung zu vermeiden.
Bleiglanz, reiner	6	0—15	
„ kiesiger	bis 11	20—30	
„ blendiger	bis 11	20—30	
Bleispeise	10—20	15—25	3 g zur Probe, die Könige von zwei Proben nochmals verschlackt, anfangs mit wenig Borax, dann von demselben nachgesetzt.
Bleistein	9—20	12—25	
„ nickelhaltiger	11—14	—	
Bronze	20—24	20—25	3 g zur Probe, wiederholt angesotten.
Darrkupfer	18—20	10	3 g zur Probe.
Dürrerze, gewöhnliche	12—15	bis 15	
„ basische	8	25—50	
„ saure	8	0—20	
„ kiesige	12—14	10—15	
Eisen, Roheisen	8—12	2—3 1 Glas	Das Eisen wird vorher unter der Muffel bei Luftzutritt oder mittels Salpetersäure oxydiert.
Fluthafter	12—15	15	Man macht mehrere, bis 30 Proben, verschlackt die erfolgenden Werkbleikönige bis auf einen und treibt diesen ab.

Silberhaltige Substanzen	Blei -fach	Borax %	Anmerkungen
Garkupfer	18—20	1—5	3 g zur Probe.
Gekrätz, silber- und goldhaltiges	8—9	0—20	Siehe S. 4.
Hartblei	4—6	—	
Herd, bleiischer . . .	8	10—20	
Kanonenmetall	20—24	20—25	3 g zur Probe.
Kienstöcke	18—20	10	Desgleichen.
Kobalthaltige Erze . .	20	15—20	
Kupferhaltige Erze . .	10—20	10—15	
Kupferstein	12—16	10—15	Einwage 2—3 g, mehrfache (bis 12fache) Einwage.
Messing	20—24	15—20	Desgleichen.
Nickelhaltige Erze . .	20	15—20	Desgleichen.
Ofenbrüche.	12—14	10—15	
Rohstein	10—12	bis 30	Der größte Teil des Borax wird nachgesetzt.
Schlacken	12—15	10—15	Wie Fluthafter.
Schwarzkupfer	20—25	10—15	3 g zur Probe.
Schwefelsilber	16—20	—	Einwage 2 g (bis 6fach).
Rückstände von der Schwarzkupfer-Amalgamation und Silberextraktion	8—10	1—10	3 g zur Probe.
Wismut	—	—	Direkt abtreibbar.
Zinkische Erze	10—16	15—25	Einschmelzen bei hoher Temperatur.
Zink, silberhaltig . . .	16	16	2 g Zinnoxyd mit dem 16fachen Blei und 16 Teilen Borax.
Zinnhaltige Erze . . .	20—30	15—25	Man siedet mehrere Male an.
Zinn, silberhaltig . . .	16	16	2 g Zinnoxyd mit 16 Teilen Blei und 4 Teilen Boraxglas.

Abmessen (S. 93) oder Abwägen der nach der Tabelle erforderlichen Bleimenge, ungefähres Verteilen derselben auf zwei Ansiedescherben (Fig. 47, S. 36), Zusetzen des genau auf der Vorwage abgewogenen Probiergutes zu der einen Hälfte, Umrühren, Ausbreiten der anderen Hälfte Kornblei darüber, Zusatz von Borax; Einbringen der Scherben mittels der Probierkluft (Fig. 57, S. 42) in die sehr stark geheizte Muffel, Schließen der Öffnung bei starker Feuerung, wobei das Blei zunächst einschmilzt und beim Niedersinken schon Silber aus dem Erze aufnimmt, welches auf die Oberfläche tretend abröstet und durch das gleichzeitig gebildete Bleioxyd kräftig oxydiert wird, wo sich dann vom Rande des Scherbens aus Schlacke bildet, indem ein anderer Teil Bleioxyd sich mit den entstandenen Metalloxyden, den Erden und dem Borax verbindet. Diese Periode des ersten Heißtuns (Röst- und Schmelzperiode) ist (nach 25—30 Minuten) vorüber, wenn sich völlig geschmolzene Schlacke, ohne Ansätze am Rande, als Ring zeigt. Strengflüssige Erze, z. B. zinkische, kobalt- und nickelhaltige, sehr kalkreiche, erfordern die stärkste Hitze, und schmelzen sie auch

bei dieser nicht völlig, so muß vor dem letzten Heißtun viel Borax zugesetzt werden. Sehr vorteilhaft erweist sich auch öfteres Umrühren mit einem eisernen Haken. Dann folgt die zweite Periode (Kaltgehen, Verschlackungsperiode) bei etwas unterlassener Feuerung und geöffneter Muffelmündung mit niedriger Kohle darin, bis bei fortgesetzter Oxydation des Bleies und der fremden Metallverbindungen die ganze Oberfläche zugeschlackt ist (nach 20—30 Minuten), dann etwa 10—15 Minuten dauerndes letztes Heißtun bei geschlossener Muffelmündung und stärkerem Feuern, um alles recht dünnflüssig zu machen, zuletzt Herausnehmen der Proben mit der Gabelkluft (Fig. 59, S. 42) und im Scherben Erkaltenlassen oder zur Beschleunigung des Erkaltens Ausgießen des Scherbeninhaltes in die mit Kreide oder Rötel ausgestrichenen Vertiefungen eines angewärmten Buckel- oder Gießbleches (S. 42), dann nach dem Erkaltenlassen sorgfältiges Ausschlacken der Bleikönige und Hämmern derselben in Würfelform mit abgestumpften Ecken und Kanten. Ganze Dauer $^3/_4$—$1^1/_4$ Stunde, je nach der Strengflüssigkeit der Erze. Bei sehr armen Erzen Aufsetzen mehrerer der erhaltenen Werkbleikönige auf einen Scherben ohne oder mit wenig Borax, Verschlacken wie oben angegeben und nötigenfalls Wiederholung der Konzentration, bis zuletzt ein König mit dem Gesamtsilbergehalte erfolgt. Nochmalige Verschlackung empfiehlt sich auch bei zu großem König, oder wenn derselbe viel Antimon, Arsen oder Kupfer enthält; ein Nickelgehalt läßt kein ungestörtes Abtreiben zu. Eine Kapelle, z. B. von 16—18 g Gewicht, absorbiert etwa das gleiche Gewicht Glätte, wonach die Größe des Königs zu bemessen ist.

Ungarn: Zweimal je 5 g mit je 8—16 Schweren von Villacher Kornblei derart beschickt, daß $^1/_3$ mit dem Erz und etwas Silberfluß (2 Villacher geschmolzene Glätte und 1 kalzinierter Borax) gemengt und $^2/_3$ darüber ausgebreitet werden. – Unterharz: 5 g mit 50 g Kornblei und 0,75—1 g Borax im Ansiedescherben gemischt und 0,5 g Borax als Decke. Kapellen aus 3 Holzasche und 1 Knochenmehl. Auswägen auf 0,002 %. — Mexiko: Ansieden von 2—3 g, Auswägen bis auf 0,0005 g. — Chlorierend geröstetes Erz: Ansieden von 5—10 g Erz mit dem zehnfachen Blei und Abtreiben zur Bestimmung des Gesamtsilbergehaltes; Auslaugen des Chlorsilbers aus einer zweiten Probe mit unterschwefligsaurem Natrium und Ansieden usw. des Rückstandes auf unchloriertes Silber. — Nach Brown eignen sich für verschiedene Erze nachstehende Beschickungen:

	Erz	Kornblei	Boraxglas	Quarzpulver
	g	g	g	g
Gewöhnliches Erz	5	45	0,250	—
Kupferglanz und Kupferkies . .	—	75	0,200	—
Kupferstein	$2^1/_2$	90	—	$1^1/_4$

	Erz	Korn-blei	Borax-glas	Quarz-pulver
	g	g	g	g
Fahlerz	2½	60	0,300	—
Schwefelkies	7½	75	0,200	—
Eisenoxyd	5	45	0,350	1
Bleiglanz	15	45	0,100	—
Bleikarbonate	5	60	0,500	—
Bleichloride	5	33	0,300	—
Zinkblende	5	90	0,400	—
Arsen- und antimonhaltige Erze .	5	90	0,400	—
Tellurhaltige Erze	2½	60	0,250	—
Gediegen Gold und Silber . . .	2½	45	0,250	—

Tiegelprobe. Schmelzen mit Bleioxyd (Glätte, Bleiweiß), welches die Schwefelmetalle zersetzen soll, mit Flußmittel (Pottasche, Borax) zur Verschlackung von Oxyden und Erden und mit wenig Kohle (Kohlenstaub, Mehl, Weinstein, schwarzem Fluß), welche Blei reduzieren und dieses dann das Silber aufnehmen soll. Die Menge des Reduktionsmittels richtet sich nach der auf Glätte reduzierend wirkenden Kraft des Erzes (S. 44), damit kein zu großer, mehr Silberverluste beim Abtreiben herbeiführender Bleikönig erfolgt (nicht über 15—25 g). Vorheriges Rösten von Erzen mit größerem Gehalte an Antimon, Arsen und Zink zur Verhütung der Bildung von in die dann silberreichere Schlacke gehenden Oxysulfureten. — Mengen von 5 g fein zerriebenem Erze in einem glattwandigen Tiegel von etwa 45 mm oberem und 30 mm unterem Durchmesser bei 145 mm innerer und 160 mm äußerer Höhe mit 40 g eines Flusses aus 1,5 Teilen Glätte, 0,15 Teilen Pottasche und 0,08 Teilen Mehl, Darüberschütten von 25 g Glätte und darüber etwa 4 g Borax, Einsetzen der Tiegel im Windofen auf eine Unterlage von den Rost etwa 100—150 mm hoch bedeckenden glühenden Koks, Umgeben der Tiegel bis zur Höhe ihres Randes mit kleingeschlagenem Koks, Auflegen des Tiegeldeckels, Offenlassen des Windofens während der ersten ¼ Stunde, Aufsetzen des Windofendeckels nach zugegebenen Kohlen oder Koks, und Schmelzen etwa noch ¼ Stunde, bis sich in der völlig flüssigen Masse keine Blasen mehr zeigen, Herausnehmen der Proben, Erkaltenlassen und Entschlacken des 20—25 g wiegenden Bleikönigs (Chili). Schmelzen die Proben, z. B. Krätzproben, nicht hinreichend dünnflüssig ein, so setzt man Borax zu, bei zu heftigem Aufschäumen Kochsalz, wo dann die Schmelze zurückgeht. Je höher der Silber- und Goldgehalt, um so mehrfach müssen die Proben angestellt werden (etwa 2—6 fach). Gleichzeitiges Schmelzen der gleichen Menge Glätte, wie zur Probe genommen, ohne Erz mit Flußmitteln, Entschlacken und Abtreiben des Bleikönigs zur Ermittelung des vom Hauptkorne abzurechnenden Silbergehaltes. — Oder: Schmelzen

von 5 g Erz mit 50 g Glätte, 2 g Weinstein, 12 g Soda bei Salzdecke und Abtreiben des Bleikönigs.

Mexikanische Beschickung: 20 g Erz, 66 g Glätte, 66 g Natriumkarbonat, 3 g Kohlenstaub, Mengen in einem Tiegel von obigen Dimensionen, Bedecken mit 20 g Kochsalz, Einsetzen von 40 Stück Proben und Schmelzen wie oben erst 1/4 Stunde bei offenem, dann 1/2 Stunde bei bedecktem Windofen; Reduktion von 66 g Glätte zur Silberbestimmung. Andere Beschickung: 16 g Erz, 48 g Glätte, 60 g Natriumkarbonat, 16—20 g Kohlenpulver, welches bei viel Schwefelkies wegbleibt. Andere Vorschrift: 2 g Erz, 25 g Glätte, 10 g Natriumkarbonat, Kochsalzdecke. — *Spanien*: Schmelzen von 5 g Erz mit 20 g Glätte, mit Borax, schwarzem Fluß oder Pottasche und Mehl bei Kochsalzdecke in einer Tute. — *Englische Beschickungen*: 10 g Erz, 10 g Soda, 50 g Glätte und 1—1,5 g Weinstein, Decke von 10 g Kochsalz und 10 g Borax. Für *Kupferstein*: Schmelzen von 5 g Kupferstein mit 30 g silberfreier Glätte, 16—17 g Soda, 8 g Borax und 0,3 g Weinstein bei einer Decke von 15 g Soda, Borax und Weinstein und darauf 15 g reinem Borax im Eisentiegel bei mäßigem Tiegelofenzuge, vorsichtiges Schließen des Ofens und des Zuges, Abgießen nach etwa 5 Minuten zunächst der Schlacke, dann Ausgießen der Legierung in einen Einguß. Oder Schmelzen im Tontiegel bei etwas geringerem Ausbringen von 10 g Stein, 40 g Soda, 10 g Borax, 10 g schwarzem Fluß, 30 g Glätte, 10—20 g Eisen und Kochsalzdecke. Auf einigen Hütten bringt man zur Vermeidung der Verluste beim Ansieden 10 g Erz in eine Bleitute, tut darauf, bis die Tute zu 1/2—3/4 gefüllt ist, Fluß (Soda, Borax, Weinstein), tut darüber 50 g silberfreies Kornblei, schmilzt bei einer Kochsalzdecke unter der Muffel, verschlackt den Bleikönig auf einem Ansiedescherben und treibt ab. — *Gold- und Silberkrätzen*: Einschütten von 10 g Borax und 10 g Weinstein in einen glattwandigen, oben 75 mm weiten und 110 mm hohen Tiegel, darauf 20 g Glätte, Befeuchten der Tiegelwände durch sanftes Anhauchen, Schräghalten und Drehen des Tiegels, so daß auf 2/3 seiner Höhe Glätte am Rande hängen bleibt, Hinzufügen von 15 g Pottasche und 25 g Krätze, Mengen des Ganzen mit einem breiten Spatel, dann Decke von 10 g Soda und darauf 12 mm stark Kochsalz, zuletzt Herumstreuen rings um die Tiegelwand von 5 g Glätte; Füllen des Windofens mit walnußgroßen Stücken Gaskoks, Feststampfen des glühenden Koks, Einsetzen von 6—8 Tiegeln zwischen denselben, so daß der Tiegelrand nur wenig hervorragt, Bedecken des Ofens, allmähliche Erhöhung der Temperatur bis zum Aufhören des Aufblähens, rasche Steigerung der Hitze während 15—20 Minuten, bis die Proben dünn, blank und gleichmäßig fließen, also im ganzen nach 1/2 Stunde fertig sind, Entschlacken der erkalteten, etwa 22 g schweren Könige (bei großen Posten fünffache Probe), Abtreiben derselben, Untersuchung der am besten im Gewichte stimmenden 4 Körner auf Gold, dessen Menge sich danach in 100 g Probiergut ergibt.

Sonstige Krätzbeschickungen: 25 g Krätze, 20 g Probierblei, 6—70 g Fluß (4 Pottasche, 4 Soda, 1 Kochsalz, 1 Glas oder 2 Borax), nötigenfalls bei Schwefelgehalt etwas Eisen. — Oder 25 g Krätze, 25 g Mennige, 35 g Fluß aus 600 Pottasche, 200 Borax, 100 Glaspulver, 100 Soda, 30 Salpeter, 30 Kohlenpulver; oder 25 g Krätze, 20 g Kochsalz, 20 g Soda, 20 g Pottasche, 25 g Glätte, 10 g Weinstein, 10 g Glaspulver; oder 25 g Krätze, 28 g Glätte, 40—50 g Fluß (13 Pottasche und 10 Soda), mit oder ohne Holzkohlenpulver, Kochsalzdecke, Schmelzen im Windofen zwischen Koks bis zum ruhigen Fluß, etwa $^3/_4$ Stunden; Probe 2—6fach. Nissenson verwendet schwarzen Fluß (S. 43) gemengt mit Soda und Borax. Auf 10 g schwarzen Fluß kommen 40 g Soda und 10 g Borax. Von der Probe werden viermal je 25 g mit je 20 g vorstehender Mischung und 25 g Glätte innig gemischt, 40 g Mischung und ein Eßlöffel verknistertes Kochsalz als Decke darüber gegeben. Schlacken und Bleisteine wie Krätzen, jedoch im eisernen Tiegel. — Nach Görz erfordert bei Krätzen das Tiegelschmelzen die Anwendung größerer Flußmengen (4 Pottasche und 1 Mehl oder 13 Pottasche, 10 Soda und geringe Mengen Borax und Salpeter, bei nicht kohlehaltigen noch etwas Kohlenpulver); Verhältnis der Flußmenge zur Einwage schwankt zwischen 1:2 und 1:5. Schlacken: 10 g Schlacken, 150—160 g Glätte, 2,5 g Quarz, 0,25 g Kohlenstaub, Schmelzen in einer Bleitute 20 Minuten nach Aufhören der Gasentwicklung im Windofen und Zusammenabtreiben der Bleikönige von zwei Proben (Přibram); 43,749 ($1^1/_2$ Probiertonne) Bleischlacke, $1^1/_2$ Teelöffel voll Fluß (16 Pottasche, 15 Natriumbikarbonat, 6 Weinstein, 4 Borax) und 12 Kornblei, $1^1/_2$ g Boraxdecke (Amerika). In Freiberg: 7,5 g Schlacken, gemengt mit 11—15 g Pottasche und Mehl in der Bleitute, Aufstreuen von 19—30 g Kornblei, dreistündiges Windofenfeuer. — Flutabgänge (Pochwerksafter): Mengen von 10 g Substanz mit 60—120 g Pottasche und Mehl im hohen Bleischerben, darauf 50—100 % Borax, darüber 10—15 g Kornblei, Kochsalzdecke, $1^1/_2$—2stündige Schmelzhitze im Muffelofen. — Silberhaltige Laugen von der Chloration versetzt man mit etwas Salzsäure und essigsaurem Blei, fällt das Silber mit Jodkalium, schmilzt den Niederschlag mit Soda und Ruß und treibt ab. — Silberhaltiges Antimon: Schmelzen mit Bleiglätte und Salpeter und Abtreiben des Bleikönigs.

Nach Brown sind nachstehende Beschickungen für alle Erze tauglich:

	a.	b.	c.	d.	e.
	g	g	g	g	g
Erz	30	30	30	30	30
Soda	30	30	90	30	—
Doppeltkohlensaures Natrium	—	—	—	—	45
Boraxglas	30	—	15	30	15
Weinstein	—	—	—	—	—

	a. g	b. g	c. g	d. g	e. g
Mehl	—	—	3	1	—
Glätte	150	50	30	60	45
Schwefel	—	—	3	—	—
Eisennägel	—	—	3	—	—
Pottasche	—	—	—	—	15
Quarz	—	—	—	—	30
Kohle	—	—	—	—	0,6
Salzdecke.					

a nach Mitchell für alle Gold- und Silbererze; b für gleiche Erze; c Aarons Generalzusammensetzung; d nach Aaron für ordinäre Erze mit wenig oder keinen Sulfureten, etwas Quarz, Kalk, Ton, Eisenoxyd usw.; e nach Aaron für sogenannte trockene Erze mit wenig Schwefelmetallen und Oxyden.

Kombinierte Blei- und Silberprobe. Kommt in Anwendung für oxydische Bleiprodukte (Glätte, Abstrich, Abzug) und Bleiglanze mit wenigstens 30—40% Blei und nicht über 0,12% Ag, Verschmelzen solchen Bleiglanzes nach der Pottaschenprobe (S. 54) auf einen Bleikönig, welcher dann abgetrieben wird, weniger gut nach den Proben mit Eisen (S. 49—51), indem bei denselben Silber in variablen Mengen vom Schwefeleisen in der Schlacke zurückgehalten wird. Auf 100 kg Erz erhielt man bei dieser Probe 3 g Silber weniger als nach der Ansiedeprobe.

Glätte: 20 g Glätte, 15 g Pottasche und Mehl und 5—6% Kohlenstaub unter einer Kochsalzdecke in der Bleitute im Muffelofen geschmolzen, nötigenfalls Konzentrieren mehrerer Könige durch Verschlacken und Abtreiben. — Abstrich und Abzug ebenso, nur wenn sehr unrein, müssen die Bleikönige vor dem Abtreiben mit der 4—8fachen Kornbleimenge angesotten werden.

Abtreiben des Werkbleies. (Abtreib- oder Kapellenprobe, Kupelierung). Oxydierendes Schmelzen der erhaltenen Bleikönige, wobei sich zunächst Blei oxydiert, das Bleioxyd teils Sauerstoff an die fremden Metalle abgibt, teils sich mit deren Oxyden verbindet und sich damit in die Kapelle zieht, wenn sie nicht zu strengflüssig sind, wie Eisen-, Zinnoxyd u. a.

Viel Antimon und Zink im Blei machen die Kapelle rissig; Kupfer färbt dieselbe grün und aus der Intensität der Färbung läßt sich der Kupfergehalt in gewissen niedrigen Grenzen quantitativ ermitteln.

Einstellen der ausgewischten oder ausgeblasenen, anhaltend und stark ausgeglühten (abgeätmeten) Kapellen, z. B. von etwa 38 mm oberem ganzen und 25—26 mm lichtem Durchmesser bei 20 mm ganzer Höhe und 12 mm Vertiefung (auch kleinere oder größere), ins vordere Drittel der stark glühenden Muffel in zwei Reihen, jede zu 6 Stück, Aufsetzen der Bleikönige mit der vorn gebogenen Backenkluft zunächst in die vordere, dann in die hintere

Reihe, rasches Einschmelzen des Bleies bei geschlossener Muffel und starker Hitze, wobei sich das Blei zunächst mit einer matten, dunkeln Haut überzieht, nach deren Verschwinden und dem Hervortreten des Bleies mit heller dampfender Oberfläche (das Antreiben) die Muffelmündung bis auf eine in dieselbe gelegte niedrige Kohle geöffnet wird, damit die Oxydation des Bleies stattfinden kann; zur Verminderung der Silberverluste Erniedrigung der Temperatur durch unterbrochenes Schüren, Einsetzen kalter Ansiedescherben in mehreren Reihen übereinander hinter die Kapellen und bei reicherem Werkblei Hin- und Herführen des Kühleisens (Fig. 61, S. 42) nahe über den Kapellen bei öfterem Abkühlen des ersteren in Wasser; richtige Temperatur, wenn der aufsteigende Bleirauch wirbelt (nicht über den Proben langsam hinschleicht und nicht gerade aufsteigt), die Kapellen dunkelbraun glühen, sich an ihrem Innenrande Schüppchen von kristallisierter Glätte (Federglätte) zeigen und ein nicht zu breiter heller Glätterand auf dem Blei entstanden ist. Bei zu niedriger Temperatur schleicht der Rauch langsam über den Proben hin, die Kapellen werden zu dunkel, und es entsteht ein breiter dunkler Glätterand, wo dann die Gefahr des Erstarrens (Erfrierens) der Proben eintritt; erfrorene Proben veranlassen bei der zum Wiederantreiben erforderlichen hohen Temperatur — wohl bei Bleizusatz — viel Silberverlust; bei zu hoher Temperatur steigt der Bleirauch gerade auf, die Kapellen glühen zu hell, es zeigt sich weder Federglätte noch ein Glätterand, und der Silberverlust steigt. Bei richtiger Temperatur Schwimmen von kleinen Glätteperlen, wie Fettaugen, auf der Oberfläche des Bleies, welches infolge von Abkühlungsverhältnissen eine Bewegung von unten nach oben (das Treiben) bei konvexer Oberfläche zeigt, von welcher die Glätteperlen sich nach dem Rande ziehen und hier von der Kapelle eingesogen werden; Größerwerden der Perlen auf dem abnehmenden Bleie gegen das Ende, dann Wegnehmen der Scherben hinter den Kapellen, Unterlassen des Kühlens mit dem Kühleisen, stärkeres Feuern, wo dann am Ende infolge verschieden dicker Glättehäutchen auf dem Silber, in denen sich das Licht in Farben zerlegt, das Silber in Regenbogenfarben spielt (das Blicken), welche allmählich verschwinden, worauf das Korn starr wird. (Bei zu niedriger Temperatur blickt dasselbe in Glätte, ist dann oberflächlich matt und gelb und hat unterwärts einen Bleisack, während es sonst oben und unten rein silberweiß und stark glänzend ist.) Abkühlenlassen der Kapellen durch Vorziehen in der Muffel bei größeren Körnern, welche sonst spratzen[1]), Herausnehmen der Kapellen auf ein Eisenblech, Ausstechen der meist 99,7—99,8 reines Silber enthaltenden Körner mittels einer federnden Zange (Kornzange, S. 42) und Abbürsten mit der Kornbürste (S. 42), wo dann tadellose, hinreichend heiß abgeblickte Körner — kleinere rund, größere halbkugelförmig —

[1]) Entstehung von Auswüchsen durch plötzliches Entweichen absorbierten Sauerstoffs unter Silberverlust.

oberflächlich silberglänzend, unten mattsilberweiß ohne Bleisack und ohne Spratz sind; Einlegen der Körner in ein Bleiblech mit kleinen Löchern (S. 42) der Reihe nach, Zulegen des Silberkorns aus dem abgetriebenen Zusatzkornblei zu den Gewichten, wenn das Kornblei nicht silberfrei war, und Auswägen. Ausgleichsdifferenzen (Přibram):

Silbergehalt	Differenzen
0—0,15 % Ag . . .	0,01 %
0,15—0,30 „ „ . . .	0,02 „
0,30—0,60 „ „ . . .	0,03 „
0,60—1,20 „ „ . . .	0,04 „
1,20—2,40 „ „ . . .	0,05 „
2,40—4,80 „ „ . . .	0,07 „
4,80—9,60 „ „ . . .	0,10 „
Darüber	0,14 „

Silberverluste entstehen weniger beim Ansieden (daher das möglichst lange Fortsetzen desselben zur Erzielung kleinerer, kürzere Zeit treibender Bleikönige), als beim Abtreiben durch Verflüchtigung von Silber und Einziehen von durch das Bleioxyd oxydiertem Silberoxyde mit demselben in die Kapelle (Kapellenzug), und zwar nimmt der Verlust zu mit der Höhe der Temperatur, der Größe des Königs und somit der Zeitdauer des Abtreibens, sowie der Porosität der Kapellen; der Verlust ist bei kleineren Körnern (ärmeren Erzen) prozentual bedeutender (2—4 %) als bei größeren (1—3/4 %), ersterenfalls aber durch die Wage meist nicht zu ermitteln. In Gasmuffelöfen, welche keine Zuglöcher in der Muffel haben, findet der geringste Silberverlust statt, der größte beim hier und da üblichen Abtreiben im Fuchse eines Windofens. Bei einem Tellurgehalte breitet sich das Korn nach dem Blicken im Erstarrungsmomente aus, und es spritzen feine Kügelchen fort.

Während beim Abtreiben von Legierungen der Kapellenzug in Anrechnung kommt, bleibt derselbe bei Erzproben außer Ansatz. Die hierdurch entstehenden Fehler sind um so ungleichmäßiger und größer, als bei der gleichen Probe das Gewicht des abzutreibenden Königs ein ganz verschiedenes und im Verhältnis zu den zu oxydierenden unedlen Metallen ein viel zu hohes sein kann. Auch wechselt die Höhe des Kapellenzuges mit der Temperatur, und empfiehlt es sich, zur Feststellung der geeigneten Hitze, Blei mit einem zugesetzten bestimmten Silbergehalt abzutreiben, wo dann zu ersehen ist, bei welcher Temperatur der geringste Silberverlust stattfindet. Man sucht dann diesen Temperaturgrad beim Haupttreiben zu erhalten und treibt gleichzeitig eine gleich große Menge Blei ab, welcher man einen ungefähr gleichen Silbergehalt, wie ihn die Hauptprobe besitzt, zusetzt. Der Silberverlust der Gegenprobe wird dem gefundenen Gehalt der Hauptprobe zugerechnet. Nach Rößler findet der Hauptsilberverlust beim Abtreiben durch Kapellenzug und Verflüchtigung statt und nimmt mit der Menge

des Bleies und der Höhe der Temperatur zu. In gebrauchten Kapellen fanden sich in 100 g von silberreichen Proben 43 mg = 0,5 % vom Inhalt, bei silberärmeren 2 mg, entsprechend 1,5 % Silber vom Inhalt. Der Kapellenzug vermindert sich, wenn man vor dem Aufsetzen des Probekönigs auf die Kapelle erst etwas silberfreies reines Blei (etwa 10 g) abtreibt. — Nach der Färbung der Kapellen hat man den Kupfergehalt eines Werkbleies kolorimetrisch ermittelt.

Nasse Proben.

Ballings maßanalytische Probe. Schmelzen von 2—5 g Bleiglanz mit dem 3—4fachen Gewichte eines Gemenges aus gleichen Teilen Salpeter und Soda im Porzellantiegel, Erkaltenlassen, Aufweichen der Schmelze, Erwärmen in einer Porzellanschale, Filtrieren, Zersetzung des Rückstandes in der Porzellanschale mit verdünnter Salpetersäure, Eindampfen zur Trockne, Aufnehmen der Masse mit Salpetersäure angesäuertem Wasser, Erwärmen, Filtrieren, Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxyd oder Eisenalaun zum abgekühlten Filtrate und Titrieren mit Zehntel-Rhodan-Ammoniumlösung, erhalten durch Lösen von 0,7—0,75 g Salz in 1 l Wasser und Stellen auf eine Silberlösung von bekanntem Gehalte derart, daß 1 ccm der Rhodansalzlösung genau 1 ccm Silberlösung entspricht, letztere erhalten durch Auflösen von 1 g chemisch reinem Silber in Salpetersäure und Verdünnen auf 1 l. Kupfer in geringer Menge ist unschädlich, Blei günstig, indem der nach Zusatz von Eisensulfat entstehende weiße Niederschlag von Bleisulfat durch die lichtbräunliche Färbung das Reaktionsende schärfer macht. Ein größerer Eisengehalt gibt eine bräunlich gefärbte Lösung, welche eine scharfe Erkennung des Reaktionsendes nicht zuläßt. Größere Mengen Kupfer sind vorher zu beseitigen, und Kobalt und Nickel lassen bei Übung die Endreaktion leicht an der gelbbräunlichen Färbung erkennen. Die Probe erfordert etwa 3 Stunden Zeit und empfiehlt sich besonders, wenn man keinen Muffelofen besitzt oder nur eine Probe machen will, für welche sich das Heizen eines Ofens nicht lohnt. Die auf der Hütte zu Přibram für einen Silbergehalt von 0,30—0,60 % erlaubte Ausgleichsdifferenz beträgt 0,03 %, und es bewegen sich die durch obige Probe erhaltenen Differenzen innerhalb engerer Grenzen, als dieselben für die trockenen Proben gestattet sind. Die Probe gibt für alle Silbergehalte gleich gute Resultate, wenn der Bleiglanz rein und wenig eisenhaltig ist.

Proben für Legierungen. Dieselben werden gewöhnlich nur für kupferhaltiges Silber (z. B. Münzen) auf nassem Wege ausgeführt, sonst auf trockenem Wege meist durch direktes Abtreiben ohne Ansieden mit Bleizusatz, wenn die Probe nicht schon selbst Blei genug enthält (z. B. Werkblei, Frischblei).

Trockene Proben.

Werkblei. Direktes Abtreiben von 10—20 g je nach dem

Silbergehalte, wenn unrein (Krätzwerke, zinkisches Reichblei) vorheriges Ansieden; armes Blei: Verschlacken auf dem Ansiedescherben in Mengen von 40—100 g ein oder mehrfach (z. B. bei Parkesschem oder Pattinsonschem sehr silberarmen Kornblei 10 Proben à 50 g), Konzentrieren der Könige durch Verschlacken zu einem nnd Abtreiben desselben. Werkbleikapellen: äußerer Durchmesser oben 49, unten 39, lichte Weite 37, ganze Höhe 23, Vertiefung 17 mm bei 10—20 g Einsatz.

Silberamalgam. Allmähliches Erhitzen von 5 g in einem Uhrglase abgewogenen Probiergutes auf der Kapelle während 1½ Stunden in der nur schwach erhitzten Muffel, dann nach dem Verrauchen des Quecksilbers Zusatz der 6—7fachen Menge Blei und Abtreiben.

Silberarmes Kupfer. (Schwarzkupfer, Garkupfer). Ansieden von 2,5 g mit der 20—25fachen Menge Blei und Abtreiben, wobei sich die Kapelle dunkelgrün färbt; auch wohl direktes Abtreiben reiner oder bleiischer Kupfer mit der 18—20fachen Menge Blei in einem Stücke.

Kupferhaltiges Silber oder hochhaltiges Silber (Münzen, Blicksilber, Brandsilber usw.). Direktes Abtreiben (Münzprobe, Feinprobe) mit einer dem Kupfergehalte entsprechenden Menge silberfreien Bleies (Bleischweren als Stängelchen oder kugel- oder halbkugelförmige Stücke, nicht Kornblei) in kleineren und feineren Kapellen (Münzkapellen, aus Knochenmehl allein, wie die französischen, oder aus solchem mit ausgelaugter Holzasche, die poröser sind) in einem kleinen Muffelofen (Münz- oder Feinprobenofen) zur besseren Hitzeregulierung, am besten im Gasofen, wobei zunächst die ungefähre Ermittelung des Silbergehaltes, wenn solche nicht wie bei Münzen bekannt, durch eine Vorprobe (Abtreiben mit der 18—20fachen Menge Blei oder eine Strichprobe mittels Probiersteins und Streichnadeln) behufs Normierung der erfahrungsmäßig zur Erzielung der geringsten Silberverluste zu nehmenden Bleimenge zu geschehen hat, und zwar nach folgender Tabelle:

Gehalt der Legierung Tausendteile	Vielfaches Blei (Bleischweren)
1000—950	4
950—900	6
900—850	8
800—750	12
750—650	14
600—0	16—17.

Nach anderen Erfahrungen:

Tausenteile	Vielfaches Blei
950	4
900	8

Tausendteile	Vielfaches Blei
800	10
700	12
600	14
500	16
400—100	18—20.

Genaues Abwägen von 0,5 g ausgeplatteter und zerschnittener oder granulierter Legierung doppelt (gewöhnlich bei Barren Ober- und Unterprobe, genommen von 2,5 g schweren Aushieben oben und unten an entgegengesetzten Enden), Einwickeln in Skarnitzel (S. 41) von Probierbleifolie, Auflegen derselben auf ein kleines Buckelblech, Abwägen des von einer Stange genommenen Bleies in einem Stücke (wenn nicht zu Kugeln gegossene Bleischweren vorhanden), Aufsetzen des Bleies in zwei in der Mitte des scharf geheizten Muffelofens stehende, stark abgeätmete Münzkapellen (z. B. äußerer Durchmesser oben 26, unten 22, lichte Weite 21, ganze Höhe 14, Vertiefung 8 mm), Antreibenlassen bei mit einer Kohle geschlossener Muffelmündung, Aufsetzen der Skarnitzel, Wiederschließen der Muffel und Antreibenlassen, Öffnen der Muffel bei in deren Mündung eingelegter niedriger Kohle oder einem niedrigen Eisenstückchen, Vorziehen der Kapellen mittels eines Hakens nach der Muffelmündung zu, Erniedrigung der Temperatur durch teilweises Schließen der Luftzüge zum Brennmateriale, auch wohl Kühlen mit einem kleinen Kühleisen, bis ein mäßiger Glätterand und auch Federglätte erscheint, allmähliches Zurückschieben der Proben und Steigerung der Temperatur (Öffnen der Luftzüge, eventuell unterlassenes Kühlen), so daß die Probe hinreichend heiß bei verschwundenem Glätterand, aber bleibender Federglätte blickt, Vorziehen der Kapellen in die Muffelmündung, allmähliches Abkühlen zur Verhütung des Spratzens, Herausnehmen, Ausstechen der Körner mittels der Kornzange und Abbürsten, wo dann bei gut geratenen Proben die Körner oberflächlich glatt, silberglänzend und unten matt silberweiß, zu kalt abgeblickte, oberflächlich matt bläulich und unterwärts mit einem gelblichen oder grünlichen Überzuge von Bleioxyd versehen sind, bei zu hoher Temperatur getriebene, an einigen Stellen matt, an anderen stark glänzend, oberflächlich eingefallen, leicht spratzend, an der Kapelle stärker haftend und unterwärts löcherig ohne Federglätte; Auswägen der Körner bis auf einige Tausendteile und Angabe bei Ober- und Unterprobe entweder des Durchschnittsgehaltes oder des niedrigsten Gehaltes; Zurechnung des Kapellenzuges.

Barren mit über 980 Tausendstel Silber zeigen bei guter Arbeit keine Differenz, bis zu 725 Tausendstel herab 1/8—3 Tausendstel, von 720—710 Tausendstel wieder keine oder sehr geringe Differenz (bei diesem Gehalte scheinen chemische Verbindungen zu entstehen), dagegen bei 400—200 Tausendstel die größten Differenzen. Bei schlecht eingeschmolzenen Barren oder

Königen können sehr bedeutende Differenzen vorkommen. Das Silberkorn enthält etwa 2 Tausendstel Blei.

Von der französischen Münz- und Medaillen-Kommission ermittelte Korrektionstabelle wegen des Kapellenzuges.

Wahrer Gehalt	Zuzurechnender Verlust	Wahrer Gehalt	Zuzurechnender Verlust
	Tausendstel		Tausendstel
1000	1,03	500	4,68 (4)
975	1,76	475	4,50
950	2,50 (2)	450	4,31
925	3,25	425	4,13
900	4,00 (3)	400	3,95 (3)
875	4,07	375	3,61
850	4,15	350	3,27
825	4,22	325	2,94
800	4,30 (3—4)	300	2,60
775	4,41	275	2,58
750	4,52	250	2,56
725	4,64	225	2,55
700	4,75 (4—5)	200	2,53
675	4,73	175	2,12
650	4,71	150	1,70
625	4,70	125	1,29
600	4,68 (5)	100	0,88 (1)
575	4,68	75	0,66
550	4,68	50	0,44
525	4,68	25	0,22

Etwas abweichend von den obigen französischen Angaben fand man in Freiberg bei Brandsilber den Verlust zu 0,0015—0,002 und in den mittleren Gehalten höher als in der Tabelle, z. B. bei 750 Tausendstel und 16 Bleischweren zu 5,55 Tausendstel, bei 11 Bleischweren nach der Tabelle 4,52 Tausendstel; Feinsilber nach Plattner mit dem 5 fachen Blei oft bis 0,009, Brandsilber mit 937 Tausendstel und 5 fachem Blei 0,0042—0,0059, Raffinatsilber mit 687—750 Tausendstel und 14 fachem Blei 0,0073—0,0083 Verlust. — Die Zahlen in der Tabelle treffen nicht immer zu, je nachdem man heißer oder kühler treibt. Es läßt sich dann der Kapellenzug durch eine Gegenprobe genauer bestimmen. Ergab z. B. die Vorprobe in 1000 Teilen 800 Silber und 200 Kupfer, so treibt man zugleich mit der Hauptprobe diese Metallmengen ab. Erhält man z. B. von ersterem 795 wieder, so ist der wirkliche Gehalt 800 + 5 = 805 Silber. Man setzt wohl dem gefundenen Gehalt von Brandsilber konstant 5 Tausendstel hinzu. — Nach v. Riemsdijk kann Silber mit nicht mehr als 0,015 Platin kupelliert werden, zeigt aber nicht regelmäßig den Silberblick, wenn es außerdem noch Gold und Kupfer enthält. Ein Palladiumgehalt von 0,100

bis 0,150 ist bei dem Abtreiben nicht schädlich. Die Beurteilung der Temperatur im Muffelofen, welche auf die Silberverluste einwirkt, wird durch den Wechsel des Lichtes bei verschiedener Tageshelle und Tageszeit häufig erschwert.

Nasse Proben.

Dieselben kommen für Brandsilber, Blicksilber und Münzlegierungen von Silber und Kupfer in Anwendung, gestatten der trockenen Feinprobe gegenüber die Bestimmung des Silbergehaltes bis auf 0,5, ja selbst auf 0,1 Tausendstel genau und sind seltener gewichtsanalytische als **maßanalytische** Proben:

Maßanalytische Proben.

Eine Vergleichung der Gay-Lussacschen und Volhardschen Probe hat ergeben, daß beide mit gleicher Genauigkeit auszuführen sind und die Silbergehalte sich bis auf 1 Tausendstel und weniger bestimmen lassen. Letztere Probe läßt eine gleichzeitige Bestimmung des Goldgehaltes zu, aber es ist für ein ungeübtes Auge leichter, eine Trübung zu erkennen bei der Gay-Lussacschen Probe als einen bestimmten Endfarbenton bei der Volhardschen Probe. Quessands Ferrocyankaliumprobe gestattet die gleichzeitige Bestimmung von Silber und Kupfer in einer Lösung. Carnots Probe beruht auf der Unlöslichkeit des Silberjodides in salpetersaurer Lösung.

Gay-Lussacs Chlornatriummethode beruht auf der Ausfällung des Silbers aus salpetersaurer Lösung durch titrierte Chlornatriumlösung. Es bedarf dafür einer Normalkochsalzlösung (herzustellen nach Kerls metallurg. Probierk., 2. Aufl., S. 208), von welcher 100 ccm (= 1000 ccm Zehntelkochsalzlösung) 1 g chemisch reines Silber ausfällen; einer Zehntelkochsalzlösung, zehnmal schwächer als erstere, so daß 1 ccm davon 1 mg Silber fällt; einer Zehntelsilberlösung, einer Auflösung von Silber in Salpetersäure mit 1 mg Silber in 1 ccm.

Herstellung der Probeflüssigkeit. Bestimmung des ungefähren Silbergehaltes der Legierungen durch eine Vorprobe, gewöhnlich die Feinprobe, Zurechnung zu dem Proberesultate von 4—6 Tausendteilen, welche diese Probe zu wenig angibt (man nimmt gern den gefundenen Silbergehalt um einige Tausendstel größer an und gründet darauf die Berechnung der Probemenge, um des besseren Absetzens des Chlorsilbers wegen demnächst beim Titrieren lieber mehrere Tausendstel Zehntelkochsalzlösung als Zehntelsilberlösung zufügen zu müssen), Berechnung der zu nehmenden Legierungsmenge, in welcher 1 g Silber enthalten ist (z. B. bei 897 Tausendstel Gehalt nach der Vorprobe zu nehmen 1,115 g mit 1,000 g Silber, $1000:897 = x:1000$), Auflösen derselben in Schnitzel- oder Granalienform in einem numerierten Stöpselglase von 10—15 cm Höhe und 5—$5^1/_2$ cm Weite in 6—7 ccm chlorfreier Salpetersäure von 1,26 spez. Gew. im Wasser- oder Sandbade, bei mehreren Proben wohl Eintauchen eines Trägers mit den Flaschen (Fig. 63) in heißes

Wasser (ein schwarzer Rückstand kann Gold oder Schwefelsilber sein, letzterenfalls Zusatz von etwas konzentrierter Salpetersäure und Erwärmen oder Anwendung von Schwefelsäure), Austreiben der salpetrigen Säure durch einen Blasebalg mit vorn gekrümmter Düse und Behandeln des Flascheninhalts mit der Normalflüssigkeit, nachdem man an dem Tage, wo die Proben angestellt werden, stets den Titer der Normallösung mit 1 g reinem Silber + 1—2 ccm zugesetzter Zehntelsilberlösung (um aus obenangegebenem Grunde Zehntelkochsalzlösung zum Fertigtitrieren zu gebrauchen) bestimmt, um dem Einflusse der Temperatur auf das Volumen der Normalkochsalzlösung Rechnung zu tragen. Alsdann Austitrieren der Probelösung durch Einstellen der Glasflasche im Sireschen Apparate, welcher billiger und einfacher zu handhaben ist als der Gay-Lussacsche, in die Blechhülse *C* (Fig. 64)

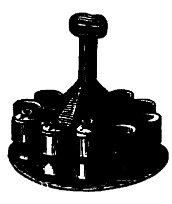


Fig. 63.

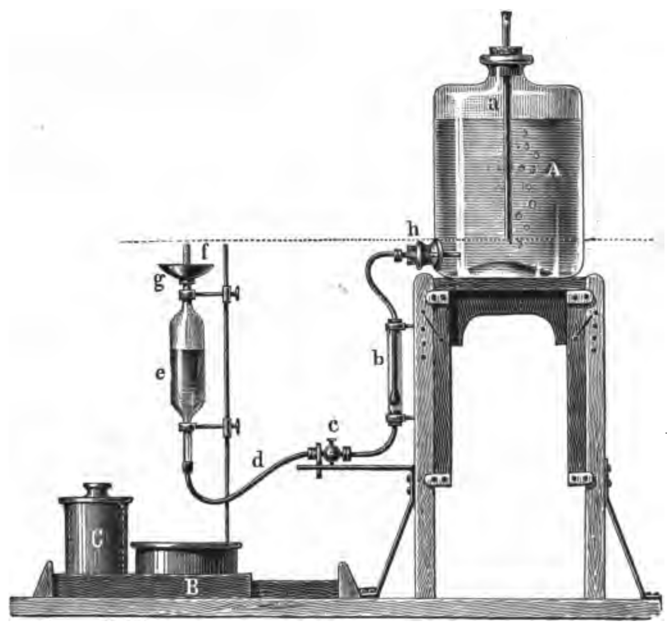


Fig. 64.

auf dem Schlitten *B*; Öffnen des Glashahnes *c* (der auch ein Quetschhahn sein kann auf einem Gummischlauche), worauf unter Luftzutritt durch *a* Normalkochsalzlösung aus dem Gefäße *A* durch *h*, die Thermometerröhre *b* und den Gummischlauch *d* in die Bürette *e* tritt, in derselben aufsteigt und aus der Spitze *f* nur wenig in die Schale *g* gelangt; hierauf Absperren des Hahnes *c*

(es kann auch *h* mit *e* unmittelbar durch einen mit Quetschhahn versehenen Gummischlauch verbunden sein), wo dann die gefüllte Pipette *e* gerade 100 ccm Flüssigkeit enthält. Jetzt Auflegen der Zeigefingerspitze der linken Hand auf die Pipettenmündung *f*, Abstreifen des Kautschukrohres *d* vom unteren Ende der Pipette *e*, Vorschieben des Schlittens *B* mit der die Silberlösung enthaltenden Hülse *C* unter die Ausflußöffnung der Pipette, Entfernung des Zeigefingers von *f*, Abfließenlassen der 100 ccm Kochsalzlösung in die Flasche, ohne daß die Pipette an dem Flaschenhalse anliegt, Zurückschieben des Schlittens, Zustöpseln des Glases, Klarschütteln seines Inhalts, am besten bei Lichtabschluß in einer Blechhülle, bei viel Proben wohl mittels der Schüttelapparate von Gay-Lussac oder Mulder. Damit beim Ausspritzen von Lösung aus der Pipettenspitze *f* erstere nicht an der Pipette herabläuft, hat man über derselben einen Rezipienten aus Glas oder Kautschuk angebracht.

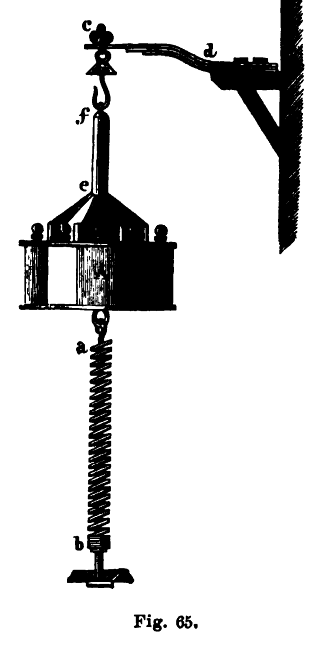
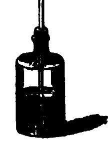


Fig. 65.

Gay-Lussacs Schüttelapparat (Fig. 65). *A* Träger mit zylindrischen Fächern zur Aufnahme der mit gut eingeschmirgeltem Stöpsel versehenen Gläser, an dem Stiele *e f* an der Stahlfeder *c d* aufgehängt und mittels Spiralfeder *a b* am Boden befestigt; Schütteln des Apparates an dem Stiele *e f*. Bei viel Proben wird der Apparat mit Dampf betrieben (New Yorker Münze).

Zusatz von 1 ccm Zehntelkochsalzlösung zur völlig klaren Flüssigkeit über dem Chlorsilberniederschlage mittels einer in einer Flasche (Fig. 66) enthaltenen Pipette mit Marke, wobei die Pipettenspitze an den Stöpselhals angelegt wird (in der Berliner Münze 0,5 ccm Zusatz und Schätzen der Trübung auf 0,1 ccm); bei eintretender Trübung wieder Klarschütteln und Wiederholung des Zusatzes von 1 ccm Zehntelkochsalzlösung usw., bis der letzte Kubikzentimeter keine Trübung mehr hervorbringt; man rechnet denselben dann nicht mehr und den vorhergehenden halb. (Aus angegebenem Grunde, S. 107, ist es zweckmäßiger, zum Fertigtitrieren Zehntelkochsalzlösung als Zehntelsilberlösung zu verwenden.)


Fig. 66.

Berechnung: Silbergehalt der Legierung nach der Vorprobe 897 Tausendstel, also abzuwägen 1115 Tausendstel mit 1,000 g Silber; Zehntelkochsalzlösung 1000 ccm = 1 g Silber; Verbrauch zum Fertig-

titrieren der Probelösung z. B. 1002,5 ccm Zehntelkochsalzlösung, also 1000 Legierungen enthalten 899,1 Teile Silber. Für diese Proben eignen sich Legierungen mit bis 90 % Kupfer; bei mehr ist die Kapellenprobe (S. 100) anzuwenden.

Bei Anwesenheit von Quecksilber Zusatz von essigsaurem Natrium (0,5 g auf 5 Tausendstel Quecksilber), um dasselbe durch Kochsalz unfällbar zu machen, oder vorherige Verflüchtigung des Quecksilbers durch Erhitzen in einem kleinen Graphittiegel unter der Muffel; bei Wismut Zusatz von etwas Weinsäure; bei Zinn Lösen in Schwefelsäure statt in Salpetersäure. — Nach Thorpe lösen sich in 100 000 Teilen Salpetersäure nur 2 Teile frisch gefälltes und 0,8 Teile vom Lichte geschwärztes Chlorsilber.

Herstellung der Normalflüssigkeiten. Herstellung einer völlig gesättigten Kochsalzlösung, von welcher, wenn das Kochsalz rein war, 170 ccm 54,15 g Kochsalz enthalten; Verdünnen der 170 ccm auf 10 l, wo dann 100 ccm der Lösung 0,5415 g Kochsalz entsprechen, welche 1 g reines Silber ausfällen. Da das Kochsalz nicht chemisch rein, so nähert sich der Gehalt dieser Lösung doch dem richtigen. Bestimmung des wahren Gehaltes durch Eingießen von 100 ccm der Kochsalzlösung in eine Auflösung von 1 g chemisch reinem Silber und Klarschütteln, dann Bestimmung mittels zehnfach verdünnter Salz- oder Zehntelsilberlösung, genau der Anzahl von Tausendsteln Kochsalz oder Silber, welche frei bleiben, und Berechnung danach der Mengen Wasser oder Kochsalz, welche zugesetzt werden müssen, um den richtigen Gehalt zu erfahren. Nach dem Zusatz wird eine neue Probe mit der Hauptlösung und der davon hergestellten Zehntellösung gemacht, bis die Flüssigkeit von dem Normalgehalte nicht merklich abweicht. Herstellung der Zehntelsalzlösung durch Eingießen von 100 ccm Hauptsalzlösung in eine Literflasche und Füllen bis zum Literstrich, der Zehntelsilberlösung durch Auflösen von 1 g Feinsilber in 5 bis 6 g Salpetersäure und Verdünnen mit Wasser bis zu 1 l.

Volhards Rhodanprobe. Ausfällen der mit etwas Eisenoxydsulfat versetzten kalten, von salpetriger Säure, Quecksilber und Palladium freien Silberlösung mit titriertem Rhodankalium bis zur Entstehung einer bleibenden roten Eisenfärbung, wo dann das Silber ausgefällt ist. Die Probe hat die Genauigkeit der Gay-Lussacschen Probe bei größerer Einfachheit und schnellerer Ausführbarkeit und gestattet die gleichzeitige Bestimmung eines Goldgehaltes in derselben Probe. Die Probe wird öfters für Blick- und Brandsilber angewandt.

Herstellung der titrierten Rhodankaliumlösung durch Lösen von 10 g chemisch reinem Silber in chlorfreier Salpetersäure, Verdünnen auf 1 l, Entnehmen von 50 ccm der Lösung in ein Becherglas, Verdünnen mit der 3—4fachen Menge Wasser, Zusatz von 5 ccm reiner Lösung von Eisenoxydsulfat (1 Salz in 10 Wasser), Zufließenlassen von Rhodankaliumlösung unter stetem Umrühren aus einer bis zum Nullpunkt gefüllten, in 1/10 geteilten 50 ccm-

Bürette, bis die Flüssigkeit rötlich gefärbt bleibt; Titer der Lösung zweckmäßig bei Verbrauch von 50 ccm davon, widrigenfalls sie mit einer zu berechnenden Wassermenge zu verdünnen ist, worauf man durch noch 2—3 maligen Versuch den Titer genau stellt. Man stellt sich auch eine Zehntelnormallösung her und beendigt damit die Titration. Auflösen von 10 g güldischem Blicksilber in einem schlankhalsigen Kolben von 200 bis 250 ccm Inhalt in 50 ccm chlorfreier Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. auf dem Sandbade, Verdünnen mit destilliertem Wasser, Absetzenlassen etwaigen Goldes, klares Abgießen der Silberlösung in eine Literflasche, Digerieren des Rückstandes noch einigemal mit wenig Salpetersäure, Dekantieren mit destilliertem Wasser, bis der Literkolben fast bis zur Marke voll und im Waschwasser kein Silber mehr nachzuweisen ist; Füllung des Kolbens bis zum Rande mit Wasser, Umkippen in einen Porzellantiegel zum Herausschaffen des Goldes in denselben und weitere Behandlung des bis auf 0,0002 g auszuwägenden Goldes nach der später anzugebenden Goldprobe (S. 127). Verdünnen der Silberlösung auf 1 l, Entnehmen von 50 ccm in ein Becherglas und Titrieren mit der Rhodankaliumlösung, wie oben, nach Zusatz von Eisenoxydsulfatlösung. — Auflösen von 4 g Brandsilber in 50 ccm Salpetersäure in einem großen Schüttelglase, Verdünnen auf 200 ccm mit Wasser, Ausfällen des Silbers zum größten Teil mit Normallösung und Fertigtitrieren mit Zehntelnormallösung.

Kobalt und Nickel bringen eigentümliche, jedoch leicht von der Silberreaktion zu unterscheidende Färbungen hervor; bei Kupfergehalten über 80 % tritt die rötliche Färbung undeutlich ein und haben für diesen Fall Volhard und Fresenius[1]) eine Abänderung der Probe angegeben, oder man setzt reines Silber zu; Quecksilber wird vorher weggeraucht und salpetrige Säure durch Kochen vollständig entfernt, indem sie schon in der Kälte Rhodanwasserstoffsäure zersetzt, sowie Salpetersäure in der Wärme. Ein geringer Chlorgehalt der Rhodanlösung ist nicht hinderlich, wohl aber ein größerer. — Nach von Riemsdijk ist ein Platingehalt so lange unschädlich, als nur Spuren davon vorhanden sind; sonst löst sich Platin als Nitrat und gibt mit Chlornatrium Natrium-Platintetrachlorid, welches ganz oder teilweise mit dem Chlorsilber gefällt wird. Letzteres scheidet sich erst nach mehrstündigem Stehen vollständig aus, wenn die Legierung mehr als 0,01 Platin enthält.

Gewichtsanalytische Proben. Wegen Verdunstung der Kochsalzlösung in einem heißen Klima wendet man in ostindischen Münzen folgendes Verfahren an: Man löst 1 Probierpfund = 18,825 Grains = 1,22 g Legierung in Salpetersäure, fällt das Silber durch Salzsäure, wäscht das durch Schütteln zusammengeballte Chlorsilber sorgfältig aus, stülpt den mit Wasser gefüllten

[1]) Fresen. Ztschr. 13, 175.

Kolben in einen glatten Porzellantiegel um, zieht den Kolben weg, dekantiert den größten Teil des Wassers, trocknet anfangs im Wasserbade, dann bei 150—170° C. im Luftbade und wägt das Chlorsilber. Im eingedampften und mit einigen Tropfen starker Salpetersäure versetzten Waschwasser lassen sich elektrolytisch Cu und PbO_2 abscheiden. — Silberhaltiges Kupfer löst man (5—10 g) in Salpetersäure, fällt das Silber mit Salzsäure, filtriert das Chlorsilber ab, reduziert dasselbe mit Zinkstaub auf dem Filter und treibt nach dem Trocknen desselben mit Blei ab. — Man kann Chlorsilber leicht in Silber überführen durch Verkohlung des Filters (mit dem Niederschlage) im Tiegel, Reduktion im Leuchtgasstrom und schließliche Verbrennung der Filterkohle.

Gold.

Erze. Gediegen Gold als Berg- oder Seifengold, mit 0,16—38 % Silber, Schrifterz (Sylvanit), Krenerit, Calavarit, $XAuTe_2 + AgTe_2$ mit 26,5—40,6 % Au und 11,3—2,24 % Ag; Blättererz (Nagyagit), mit 5,9—7,6 % Au und 57,2—60,5 % Pb; Weißtellur mit 24,9 bis 29,6 % Au, 2,7—14,6 % Ag und 2,5—19,5 % Pb; außerdem enthalten viele Schwefelkiese, Kupferkiese, Arsenkiese und Arsenikalkiese geringe Mengen Gold.

Erze usw. Zur ungefähren Bestimmung des Goldgehaltes in armen erdigen und kiesigen Erzen dienen zuweilen mechanische Waschproben, zur genaueren Bestimmung meist trockene oder Schmelzproben (Ansiede-, Tuten- oder Tiegelschmelzproben), für sehr arme Erze zuweilen auch nasse Proben (Plattnersche Probe). Bei der meist sehr ungleichmäßigen Verteilung des Goldes in den Erzen bedarf es einer sehr sorgfältigen Probenahme.

Waschprobe zur Ermittelung des ungefähren Goldgehaltes in goldarmen erdigen und kiesigen Mineralien. Feinreiben und Sieben der Probe, Schlämmen von etwa 20 g mit Wasser auf einem Sichertroge (Fig. 12, S. 11) bis zur Ausscheidung reinen Goldes am oberen Ende desselben, dessen Menge taxiert, gewogen oder, indem man dasselbe in einen schmalen Streifen von etwa 0,36 mm Breite bringt, gemessen (Ungarn und Siebenbürgen), auch wohl mit Quecksilber vereinigt und das Amalgam in einem kleinen Tiegel geglüht wird (Siebenbürgen, Vereinigte Staaten).

Montana: Nehmen von 5 kg Stücken erdiger Golderze vom Haufen, Pulvern, Mischen, Sieben, Wägen des auf dem Siebe gebliebenen groben Goldes und Probieren für sich; Anrühren von 500 g des Siebfeinen mit Wasser und 5 g Quecksilber auf dem Sichertroge, langsames Verwaschen, nach 2 Stunden wohl unter Hinzufügen von Natronlauge bei saurer Reaktion des Wassers, zuletzt Zusatz von



etwas Cyankaliumlösung, vollkommenes Reinigen des Amalgams, Entfernung des Quecksilbers durch gelindes Glühen in einem Tiegel oder in einer Retorte, Abtreiben des Rückstandes mit Blei und Scheiden der Legierung durch die Quart. 6—8fache Probe und Nehmen des Durchschnitts davon. — Australien: Totrösten von 1 kg kiesiger Golderze, Anrühren mit Wasser in einem Eisenmörser zu einem steifen Brei, Zusatz eines Eßlöffels voll Quecksilber, Zusammenreiben, nach einiger Zeit Hinzufügen derselben Quecksilbermenge, Reiben, dann Zusatz von heißem Wasser, Soda und 5—6 Löffel voll Quecksilber, Reiben, Schlämmen in einer emaillierten Schale, Sammeln und Destillieren des Amalgams, wobei 80—90 % der durch die Feuerprobe zu erzielenden Goldmenge erfolgen.

Trockene oder Schmelzproben. Dieselben bezwecken die Ansammlung des Goldes im Blei (Verbleiung durch die Ansiede- oder Tiegelprobe) und die Abscheidung des Goldes durch Abtreiben des güldischen Werkbleies, worauf bei einem Silbergehalte des Goldkornes noch eine Scheidung auf nassem Wege mittels Salpetersäure (Quartation) folgen kann. Die Auswahl der Ansiede- oder Tiegelschmelzprobe richtet sich hauptsächlich nach den fremden Beimengungen (Erden oder Kiese) und gilt hier im allgemeinen das für Silbererze (S. 93) Maßgebende.

Verbleiung des Goldes.

Ansiedeprobe, für Erze jeder Art. Einwage je nach dem Goldgehalte 0,5—10 g und Anstellung von so viel Proben bei armem Materiale, daß das demnächst zu scheidende Goldsilberkorn nicht unter 0,05—0,20 g wiegt. Normierung der Kornblei- und Boraxmenge wie bei Silberproben, auch gleiche Ausführung der Proben (S. 94).

Ungarische Goldsolutionsprobe. Ansieden von 500 Proben à 2,5 g, Konzentrieren der 100 Bleikönige bis auf 60 und Abtreiben derselben. Balling gibt in seinen Fortschritten im Probierwesen Seite 109 die in Schemnitz und im Klausenburger Bergdistrikt geltenden Ausgleichungsbestimmungen für Gold- und Güldischsilber-Proben an. — Goldhaltiger Zinnstein: Ansieden von 10 g Erz in vier Portionen von je 2,5 g mit dem 30fachen Gewicht Kornblei und 25 % Borax, Konzentrieren und Abtreiben des Werkbleies. Oder: Rösten von 100 g Erz, Glühen mit 20 g Holzkohlenpulver, Schmelzen mit 75 g Cyankalium im Batterseatiegel, Digerieren des Königs mit reiner Salzsäure bis zum Aufhören der Wasserstoffentwickelung, Abfiltrieren, Auswaschen, Trocknen und Abtreiben des goldhaltigen Rückstandes mit Blei. Oder: Glühen von 100 g Erz im Wasserstoffstrom, Behandeln der Masse mit Salzsäure zur Lösung des reduzierten Zinnes und Bestimmung des Goldes in dem Rückstande auf analytischem Wege. — In Siebenbürgen: Mehrfaches Ansieden von je 5 g Erzpulver mit 40—50 g Kornblei, Konzentrieren der Werkbleikönige in großen Kapellen (75 g fassend) und schließliches Abtreiben, oder

zur Erhaltung von Aufschluß über den wirklichen Wert eines Erzes ein Verwaschen im Scheidetroge. — Goldsulfide: Erwärmen von 30—90 g mit 200 g Salpetersäure, Verdünnen nach der Zersetzung mit 400 ccm heißem Wasser, 1 Stunde Stehenlassen, Filtrieren, Trocknen, Verbrennen des Filters und Probieren des Rückstandes auf trockenem Wege. R. W. Lodge empfiehlt für das Probieren der Rückstände der Zinkfällungskästen hinreichende Zerkleinerung, ausreichenden Zusatz von Probierblei, besonders reichlichen Zusatz von Borax und möglichst heiße Muffel. Auf 1,4558 g (0,05 Probiertonne) Schlamm, gemischt mit 35 g Kornblei, sollen noch 30 g Kornblei und mindestens 10 g Boraxglas gedeckt werden. Die Probe muß dann 5 Minuten in der geschlossenen heißen Muffel bleiben, ehe man die Tür öffnet. Zu Beschickungen, die stark zum Spritzen neigen, setzt man geringe Mengen Glätte hinzu.

Die S. 96 angegebenen Beschickungen für Silberproben eignen sich auch für Goldproben.

Tiegel- oder Tutenprobe. Ohne weiteres anwendbar für ärmere erdige und oxydische Erze, dagegen für Schwefel, Antimon und Arsen enthaltende erst nach vorheriger Röstung; für goldreiche und kupferreiche Erze weniger als die Ansiedeprobe geeignet. Wegen Zulässigkeit größerer Abwagen namentlich bei armen Substanzen einfacher, bequemer und auch wegen der Verteilung der Verluste auf eine größere Probemenge genauer als die Ansiedeprobe. Schmelzen mit Kornblei oder Glätte, Reduktions- und Flußmitteln in glatten Tiegeln oder in Kupfertuten, wie die entsprechenden Silberproben (S. 96), im gewöhnlichen oder Gaswindofen.

Substanzen mit Erden und Oxyden (Goldquarz, Schlacken, Goldkrätzen). Verschmelzen im ungerösteten Zustande.

Krätzen nach S. 98. — Amerikanische Golderze: 50 g Erz, 70 g wasserfreie Soda, 100—120 g Glätte (oder entsprechend Bleiweiß) und 6—8 Teile Kohlenpulver; Mengen von Erz, Glätte und Kohle, dann des Ganzen erst mit Flußmittel, Zusatz von einem Stückchen Eisendraht, wenn etwa Schwefel vorhanden sein sollte; Schmelzen in einem glatten französischen Tontiegel bei 1/2 stündiger, intensiver Hitze im Windofen, Ausgießen und noch mehrmalige Benutzung des Tiegels. Die S. 98 angegebenen Beschickungen für Silberproben eignen sich auch für Goldproben. — Rheinsand: 500 g gemengt mit 300 g Pottasche, 200 g Soda und 50 g Borax, Überstreuen von 20 g goldfreiem Kornbleie, dünne Sodaschicht und Kochsalzdecke.

Substanzen mit Schwefel-, Antimon- oder Arsenverbindungen. Rösten größerer Mengen (0,5—1 kg), so daß Körner von oben (S. 113) angeführten Gewichten erfolgen, auf schmalen tönernen Kästchen von etwa 200 mm Länge, 70—90 mm Breite und 40 bis 50 mm Tiefe unter vorsichtigem Umrühren mit Rührhaken in der Muffel oder direkt auf einem mit Ton, Rötel oder Kreide überzogenen Eisenbleche mit aufgebogenen Rändern über einem Kohlenbecken oder einem Windofen bis zum Aufhören des Rauchens

(wobei nach Winkler, Tscheffkin und Merrick ein Goldverlust stattfindet, den Crookes leugnet), bei Anwesenheit von Kupferkies, Antimon und Arsen zweckmäßig unter Anwendung von Kohle und kohlensaurem Ammoniak, Beschicken und Schmelzen des Röstgutes in oben bei Silber angegebener Weise.

Goldarme Kiese: 500 g geröstet, mit 500 g goldfreiem Kornblei, 125 g schwarzem Flusse und 125 g Glas gemengt, Schmelzen in einem hessischen Tiegel während 2 Stunden im Windofen, Konzentrieren des ausgeplatteten und zerschnittenen Königs in einzelnen Stücken auf Ansiedescherben und Abtreiben des Königs. — Röstgut von 500 g Roherz mit 125—250 g Kali- oder Natronglas, 125 g schwarzem Flusse (oder 250 g Pottasche und 32 g Mehl), dann 500 g silberfreiem Kornblei und Kochsalzdecke, alles in einem hessischen Tiegel 2 Stunden im Windofen geschmolzen oder die Beschickung in mehrere Kupfertuten verteilt. — Ungarische Hütten: Rösten von 560 g Goldsolutionsmehlen auf einer Tonplatte über Kohlenglut, Beschicken mit 1680 g roter Villacher Glätte, 1120 g trockener Pottasche, 140 g Kolophonium und 14,5 g Pulver von harter Kohle, Verteilung der Beschickung in Tuten derart, daß zu unterst ein Probierlöffel voll des Beschickungsgemenges, darauf ein Probierlöffel voll Röstmehl kommt, worauf man mengt, noch einen Löffel voll gemengter Zuschläge hinzugibt und darauf Kochsalz; Erhitzen von 115—125 solcher Tuten 20 bis 30 Minuten im Windofen oder eine geringere Zahl in der Muffel, teilweises Abtreiben der erfolgenden Bleikönige, Einwickeln der noch nicht abgeblickten Körner in ein Bleiblech und Zusammenabtreiben. — Arsenkies: Zusatz des für die Quartation erforderlichen Silbers gleich zum rohen Erz, Rösten desselben und Beschicken von 90 g Röstgut mit 200 g Glätte, 90 g Soda und 2 g Kohlenstaub. — Für Golderze eignen sich auch die S. 98 für Silbererze angegebenen Beschickungen. Nach E. H. Miller, E. J. Halle und M. J. Falk ergaben edelmetallführende Erze nach der Tiegelprobe um so ungenauere Resultate, je saurer die dabei entstehende Schlacke wurde, sei es infolge der Anwesenheit saurer Gangarten im Erze selbst, sei es durch Anwendung zu großer Mengen von Borax als Flußmittel. Sie geben daher besonders auch in den Fällen, in denen zu große Mengen reduzierend wirkender Bestandteile der ungerösteten Erze den Zusatz von Salpeter verlangen, basischen Beschickungen den Vorzug und empfehlen Zuschlag von Soda. Es wird eine Vorprobe des Erzes mit Glätte und Soda (50 : 10) allein gemacht, um die durch reduzierend wirkende Bestandteile (Schwefel usw.) des Erzes entstehende Bleimenge festzustellen, worauf man die Beschickung dann so berechnet, daß durch Zusatz von Salpeter die ausfallende Bleimenge 20 g nicht überschreitet, wenn die Einwage 14,558 g (0,5 Probiertonne) beträgt.

Nissenson führt die Proben im eisernen Tiegel aus und vermischt 25 g Erz mit 25—30 g Glätte und einem Fluß, bestehend

aus 7 Gewichtsteilen 98%iger Ammoniaksoda, 6 Gewichtsteilen Borax und 1 Gewichtsteil Weinstein.

Buddëus bestimmt in Pyriten Gold und Silber nach folgender Methode: 100 g Pyrit (bei einem Goldgehalt von über 50 g in 1000 kg) oder 200 g (bei Pyriten mit weniger Edelmetall) werden in einen Tiegel aus weißer Pariser Schamotte gefüllt und der Tiegel lose mit einem passenden Deckel bedeckt in die hellrot glühende Muffel gestellt, bis keine Schwefelflamme aus dem Tiegel herausbrennt (1/2—3/4 Stunde). Darauf nimmt man den Tiegel heraus und schüttet den erkalteten Inhalt in ein Becherglas von 1 bzw. 2 l Inhalt. Der ausgeglühte Pyrit, der vorwiegend aus 8/9 Schwefeleisen besteht, löst sich leicht und vollkommen von der Tiegelwandung ab. Den Rückstand übergießt man mit 250 bzw. 500 ccm verdünnter Salzsäure und läßt 1 Stunde an einem warmen Orte stehen, gibt dann nochmals die gleiche Menge Salzsäure dazu und erhitzt einige Zeit zum Sieden. Das Schwefeleisen löst sich völlig auf, während Gold und Silber zurückbleiben. Nach dem Auflösen des Schwefeleisens füllt man das Becherglas mit Wasser vollständig an, läßt 10 Minuten lang absitzen, filtriert durch ein Faltenfilter, wäscht zwei- bis dreimal mit Wasser aus und trocknet das Filter. Das Filter verascht man auf einem Röstscherben in der Muffel und röstet den Rückstand. Das Röstgut bringt man nach dem Erkalten in einen Tiegel von 150 bzw. 300 ccm Inhalt, gibt 50 bzw. 100 g Probierblei und 5 bzw. 10 g Borax hinzu, mengt mit einem Spatel gut durch und schmilzt in der Muffel. Statt Probierblei empfiehlt sich auch ein Gemisch von gleichen Teilen gepulvertem essigsauren Blei, wasserfreier Soda und Holzkohlenpulver. Man benutzt von diesem Gemisch 100 bzw. 200 g.

Abtreiben des güldischen Bleies. Verfahren wie bei Silber (S. 100), nur gegen das Ende etwas heißeres Treiben, so daß keine Federglätte bleibt; bei armen Geschicken entweder vollständiges Abtreiben der einzelnen Bleikönige oder erst teilweises und dann gemeinschaftliches Abtreiben der erfolgenden, in ein Bleiblech eingewickelten Körner, Wägen des Goldkornes oder, wenn silberhaltig, Scheiden desselben mittels Salpetersäure in später (S. 124) bei Goldsilberlegierungen ausführlicher, hier nur kurz anzugebender Weise.

Ausplatten des Körnchens, Erhitzen in einem enghalsigen Kolben mit Salpetersäure von 1,19 spez. Gew. Wenn das Plättchen zerfällt und sich braune Flocken von Gold abscheiden, also genug Silber vorhanden ist, Fertigmachen der Probe, Unterbrechung des Erhitzens, wenn sich keine salpetrige Säure mehr entwickelt, Absetzenlassen des Goldes, vorsichtiges Dekantieren, zweimaliges Dekantieren mit kochendem destillierten Wasser, Füllen des Kolbens mit kaltem Wasser, Umstülpen desselben in einen Tontiegel oder ein kleines Porzellanschälchen, seitliches Wegziehen des Kolbens, wenn das Gold in den Tiegel gefallen, Abgießen des Wassers, Trocknen, starkes Glühen des Tiegels und

Wägen der zusammengefritteten Goldmasse. Wenn das Plättchen nicht zerfällt, dann Abgießen der Säure, Dekantieren mit kaltem Wasser, Umstülpen des mit Wasser gefüllten Kolbens in ein Porzellanschälchen, Trocknen und Einwickeln des Plättchens mit der dreifachen Menge Silber in ein Bleiblech oder mit Kornblei in ein Skarnitzel, Abtreiben und Scheiden des nun hinreichend silberhaltigen Kornes mit Salpetersäure und Auswägen des Goldes. Die aus eigentlichen Golderzen erfolgten Metallkörner pflegen reicher an Gold als an Silber zu sein und die 2—2,5fache Menge Silberzusatz zu erfordern, während die Körner aus güldischen Silbererzen, Kiesen, steinigen Hüttenprodukten meist unter $^1/_8$ bis $^1/_4$ Gold enthalten und keines Silberzusatzes bedürfen.

Nach v. Riemsdijk[1]) läßt ein Platingehalt über einige Hundertstel beim Abtreiben bleihaltiges Gold erfolgen, desgleichen Palladium über 0,02—0,025 Teile. Rhodiumhaltiges Gold läßt sich nicht kupellieren, und Iridium, Osmium und Ruthenium legieren sich nicht mit Gold. Auch hat derselbe Mitteilungen über das Blicken des Goldes gemacht. — Ein Verfahren zur Trennung des Goldes von Platin, Osmirid usw. ist von Perry[2]) angegeben. — In Münzmetallen befindet sich zuweilen Iridium.

Kombinierte trockene und nasse Proben für Erze. Nach Plattner behandelt man 50—200 g erdiger oder oxydischer oder völlig abgerösteter kiesiger Erze in einem am Boden mit Quarzstücken und seitlich desselben mit Tubulus versehenen Glaszylinder nach schwachem Anfeuchten mit Chlorglas etwa 1 Stunde, Auslaugen des gebildeten Goldchlorides mit heißem Wasser, Erhitzen der Lösung zum Austreiben freien Chlors, Zusatz von Eisenvitriollösung und etwas Salzsäure, wobei Gold metallisch gefällt wird, Abfiltrieren, Auswaschen, Trocknen des Filters, Abtreiben mit 50—60 g Kornblei. Wagner und Burfeind empfehlen das Aufschließen der Erze statt mit Chlor mit Brom.

Nachweis geringer Goldmengen. Nach Skey schüttelt man das totgeröstete Erz mit alkoholischer Jodlösung, läßt die Lösung von einigen Streifen Filtrierpapier aufsaugen, trocknet und verascht das Papier. Ein Goldgehalt läßt sich an der Purpurfarbe der Asche erkennen.

Man behandelt das Erz mit Bromwasser, dampft die Lösung bis auf ein geringes Volumen ein und gibt etwas Zinnchlorür hinzu, wodurch Goldpurpur gefällt wird.

Kolorimetrische Goldprobe von Carnot[3]). Setzt man zu einer schwach salzsauren, goldhaltigen Lösung, die etwas Arsensäure und Eisenchlorür enthält, etwas Zinkstaub, so erhält man eine rosenrote bis purpurrote Färbung. Zum Vergleich benutzt

---

1) Berg. u. Hüttenm. Ztg. 1880, S. 247, 275; 1883, S. 165; 1886, S. 213. — Chem.-Ztg. 1880, Nr. 16 (v. Riemsdijk). — Berg. u. Hüttenm. Ztg. 1881, S. 36 (Bock).
2) Ebend. 1879, S. 372.
3) Weill, l'Or 1896, S. 378. — Berg. u. Hüttenm. Ztg. 1896, S. 215.

man Musterflüssigkeiten, deren Goldgehalt zwischen 1 mg in 100 ccm und 1 mg in 1000 ccm liegt.

Mayençon[1]) empfiehlt die elektrolytische Ausfällung des Goldes auf einem Platindraht als sehr scharfe Reaktion.

Döring[2]) empfiehlt zum Nachweis kleiner Mengen von Gold in Erzen folgendes Verfahren: 100 g des sehr fein zerriebenen Erzes werden in einer Flasche mit Glasstopfen mit etwa 1—2 ccm eines Gemisches aus etwa gleichen Raumteilen Brom und Äther ganz schwach, aber gleichmäßig durchfeuchtet, indem man das Erzpulver mindestens 2 Stunden lang mit dem Extraktionsmittel unter häufigem Umschütteln in Berührung läßt. Während dieser Zeit muß das Innere der Flasche beständig von rotbraunem Bromdampf erfüllt sein. Hierauf gibt man 50 ccm Wasser zu und digeriert unter gelegentlichem Schütteln abermals 2 Stunden lang. Nunmehr filtriert man und dampft das klare Filtrat bis auf zirka $^1/_5$ seines Volumens ein; dann fügt man etwas Bromwasser hinzu, um später die Bildung einer zur Purpurerzeugung erforderlichen, geringen Menge von Zinnchlorid zu ermöglichen, versetzt die Flüssigkeit schließlich in einer engen Probierröhre mit Zinnchlorürlösung und beobachtet die eintretenden Farbenerscheinungen. Eine 0,1 % Au enthaltende Lösung wird augenblicklich dunkelbraunviolett gefärbt und ist dann, selbst in dünnen Schichten, völlig undurchsichtig. In der Lösung mit 0,01 % Au entsteht sofort eine braunviolette Färbung der Flüssigkeit, letztere erscheint, durch eine 14 cm dicke Schicht betrachtet, ganz undurchsichtig. Bei der 0,001 % Au enthaltenden Lösung beobachtet man sofort eine schwachviolette Farbe, welche nach einigen Minuten an Intensität zunimmt; die Flüssigkeit bleibt auch in einer 14 cm dicken Sicht durchsichtig. In der Lösung mit 0,0005 % Goldgehalt bewirkt der Zinnchlorürzusatz nach einigen Minuten eine namentlich in dickerer Schicht bemerkbare, schwach violettrote Farbe, welche nach und nach intensiver wird. Die 0,0001 % enthaltende Lösung wird auf zirka $^1/_5$ ihres Volumens eingedampft und dann mit einigen Tropfen Bromwasser versetzt. Durch Zinnchlorür erhält man nach einigen Minuten eine sehr schwache, in einer 14 cm dicken Schicht aber deutlich sichtbare, rosenrote Färbung. Eine Lösung mit 0,00005 % Au, ebenso behandelt wie die vorige, zeigt nach dem Zinnchlorürzusatz in einer 14 cm dicken Schicht sehr schwache, aber immer noch bemerkbare Rosafärbung. (Bei den verdünnteren Lösungen lassen sich die geschilderten Färbungen namentlich dann mit großer Sicherheit erkennen, wenn man zum Vergleiche durch eine 14 cm dicke Schicht reinen, in einem Reagensglase befindlichen Wassers blickt.) Das so geschilderte Verfahren eignet sich zur Erkennung von Gold a) in reinen quarzigen Erzen; b) in unreineren, besonders eisenschüssigen, quarzigen Erzen; c) in pyritischen, sowie antimon- und arsenhaltigen Erzen; diese sind jedoch, sowie irgend erhebliche

[1]) Berg. u. Hüttenm. Ztg. 1887, S. 403.
[2]) Ebend. 1900, 5, 7 u. 9.



Mengen von Schwefelkies, Antimon oder Arsen vorhanden sind, vor der Extraktion abzurösten; d) mit gleich gutem Erfolge dürfte sich diese Methode anwenden lassen zur Untersuchung auf Gold in Erzen, welche Sulfide anderer Schwermetalle enthalten, z. B. Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies; in diesen Fällen erscheint es ebenfalls geboten, der Extraktion eine Röstung vorangehen zu lassen. Aus Kupferkies enthaltenden Erzen verursacht das in gewisser Menge in den Extrakt gehende Kupferbromid durch den Zinnchlorürzusatz eine Fällung von weißem Kupferbromür als schweres, kristallinisches Pulver, das indessen seiner weißen Farbe wegen die Goldpurpurreaktion nicht wesentlich beeinträchtigt. Nicht mit Sicherheit anwendbar ist das Verfahren auf Erze, welche Tellur enthalten, da das Äther-Brom-Gemisch sowohl auf Tellur, als auch auf tellurige Säure und Tellurgold lösend einwirkt. In tellurhaltigen Goldlösungen bewirkt aber Zinnchlorür sogleich eine schwarze Fällung von Tellur, welche die gleichzeitig erfolgende Goldpurpurbildung vollkommen verdecken kann. Mit Hilfe dieses Verfahrens kann man sogar in Erzen mit einem Gehalt von 0,5 g Gold pro Tonne (1000 kg) noch das Gold nachweisen.

Kolorimetrische Goldbestimmung in Cyanidlösungen[1]. Von goldreichen Lösungen nimmt man 100 ccm, von goldarmen 200 ccm, säuert mit Salzsäure (unter einem gut ziehenden Abzuge) an und kocht 2 Minuten lang, wodurch Ferrocyanzink, Ferrocyankupfer und Sulfocyanide gefällt werden. Hierauf setzt man eine Kupferlösung (1 Teil Kupfervitriol, 2 Teile Chlornatrium, 10 Teile Wasser und einige Kupferspäne), sowie einige Tropfen 1—2 %ige Schwefelnatriumlösung hinzu und kocht 5 Minuten lang, wodurch das Kaliumgoldcyanür in ein Doppelcyanid des Goldes und des Kupfers übergeführt wird, das in saurer Lösung unlöslich ist. Den Niederschlag filtriert man, behandelt ihn mit 25—30 ccm einer 3—5 %igen Cyankaliumlösung und filtriert. Zu dem Filtrat gibt man 1—2 g Zinkstaub, wodurch das Doppelcyanid des Goldes und des Kupfers unter Ausfällung dieser Metalle zerlegt wird, während Ferrocyanzink, Ferrocyankupfer, die Sulfocyanide, sowie das bei der Fällung entstehende Zinkcyanid in Lösung bleiben. Die Fällung ist in einer halben Stunde beendet. Der aus Gold, Silber, Kupfer und überschüssigem Zink bestehende Niederschlag wird filtriert und in 10 ccm Königswasser gelöst. Die Lösung der Chloride wird in eine Probierröhre von 20 ccm Inhalt gegossen und mit Zinnchlorürlösung versetzt. Zur Herstellung der Vergleichslösungen löst man eine abgewogene Menge reines Gold in Königswasser und verdünnt auf 200 ccm. Durch Verdünnen, Wechseln der Mengen dieser Lösung mit einem Gemische von 180 ccm Wasser, 10 ccm Glyzerin und 10 ccm Kalilauge lassen sich Musterlösungen von jedem gewünschten Gehalt herstellen.

Goldlegierungen. Es kommen hauptsächlich in Betracht

[1] A. Prister, Eng. and Mining Journ. 1904, 77, 322.

Legierungen aus Gold und Silber, aus Gold, Silber und Kupfer und aus Gold und Kupfer.

Goldamalgam wird in einer Glasretorte oder der Attwoodschen Stahlretorte[1]) destilliert und der Rückstand vorsichtig mit 8 Teilen Kornblei angesotten oder das Amalgam in einem Tiegel mit etwas Weinstein und Kochsalz überdeckt, schwach erhitzt und das erfolgende Rohgold auf die Feine probiert (amerikanisches Verfahren). Auch erhitzt man das Amalgam wohl in einem bedecktem Röstscherben schwach. Goldhaltiges Blei und Wismut kommen direkt zum Abtreiben, bei zu geringen Goldgehalten nach vorherigem Verschlacken auf dem Ansiedescherben. Goldhaltiges Eisen, Stahl usw. löst man in Salpetersäure, dampft zur Trockne und siedet die trockene Masse mit 8—10 Teilen Kornblei und etwas Borax an.

Quartationsprobe mit Silber.

Legierungen von Gold und Silber mit oder ohne Kupfer. Die Trennung (Quartation genannt wegen des Verhältnisses von Gold und Silber wie 1 : 3) geschieht mittels Salpetersäure, in welcher sich aber Silber nur vollständig löst, wenn man dreimal mit Säure kocht und wenn auf 1 Teil Gold wenigstens $2^1/_4$—3 Teile Silber vorhanden sind, bei welchem Verhältnisse dann auch das Gold in der Gestalt der angewandten Legierung (als Röllchen, Löckchen) zusammenhängend zurückbleibt. Bei weniger Silber bleibt das Gold silberhaltig, bei mehr als 4—6 Silber auf 1 Gold erfolgt das Gold bei zweimaligem Kochen mit Säure unter völliger Lösung des Silbers in braunen Flocken oder staubförmig (Staubgold), und es finden leichter mechanische Verluste statt. Bei nur einmaligem Kochen mit Säure müssen zur völligen Lösung des Silbers wenigstens 8 Teile Silber vorhanden sein. Zur Normierung des erforderlichen Silberzusatzes bedarf es deshalb einer Vorprobe behufs Ermittelung des ungefähren Goldgehaltes, sowie auch des Kupfergehaltes, um letzerem entsprechend die beim Abtreiben erforderliche Bleimenge zu finden. Nach Kirke Rose verfährt man in der Kgl. Münze zu London im Gegensatz zu dem früher gebräuchlichen Verfahren, auf 1 Gold 2,75 Silber zuzufügen, neuerdings so, daß man auf 1 Gold 2 Silber nimmt. Die Scheidung ist eine vollständige und selbst bei stärkstem Kochen tritt kein Zerreißen der Röllchen ein.

Als **Vorproben bei kupferfreien Legierungen** dienen:

die **Farbe der Legierung.** Tiefgelbe Farbe erfordert das $2^1/_2$ bis 3fache, hellgelbe das 2fache und weiße Farbe ein gleiches Gewicht Beschickungssilber.

Zur Bestimmung des ungefähren Goldgehaltes des Probekornes nach der Farbe hat man auch wohl Musterkörner von 2—3 mm Dicke, hergestellt aus Goldsilber mit $^{10}/_{10}$, $^9/_{10}$, $^8/_{10}$, $^7/_{10}$, $^6/_{10}$ und $^5/_{10}$ Gold, in Vertiefungen eines Etuis mit Schieber, die Körner von

[1]) Berg. u. Hüttenm. Ztg. 1887, S. 60.



einem schwarzen, dann von einem weißen Rand umgeben; vor der Vergleichung haucht man das Probekorn an, dessen starker Glanz sonst die Schätzung unsicherer macht. Goldschmidt hat solche Legierungen in Gestalt von Scheibchen auf Porzellan aufgeklebt, welche aber mit Körnern einen schwierigeren Vergleich zulassen als die gleichgestalteten Musterkörner. Bei über 56 % Ag läßt sich ein Goldgehalt nicht mehr erkennen; 2 % Ag machen das Gold schon messinggelb, 50 % stark lichtgelb und 56 % weiß.

Die Strichprobe (S. 104) mittels Nadel, Stein und Salpetersäure, welches Verfahren größere Übung verlangt als das vorige, und auch bei kupferhaltigen Legierungen anwendbar ist.

Vorprobe für kupferhaltige Legierungen durch Abtreiben, und zwar

mit Blei allein. Abwägen von 500 Tausendstel des Goldprobiergewichtes (Einheit 1000 Teile = 0,5 g, also 250 mg Einwage) der zerschnittenen oder granulierten Legierung, Einwickeln in ein Skarnitzel von Probierbleifolie, Aufsetzen der 16—32 fachen Menge Blei (4—8 g je nach dem Kupfergehalte) in einem Stücke (als Kugel oder Halbkugel) auf die stark glühende Kapelle im Münzofen und Verfahren wie bei der Feinprobe (S. 104), nur daß man heißer treibt, so daß keine Federglätte zurückbleibt. Aus der Differenz des Gewichtes des erfolgenden Goldsilberkornes und der angewandten Legierung ergibt sich der Kupfergehalt; ein geübter Probierer schätzt dann nach der Farbe des angehauchten Kornes (S. 120) den Goldgehalt und normiert danach den bei der Hauptprobe zu nehmenden Silberzusatz, sowie aus der Gewichtsdifferenz die zur Entfernung des Kupfers beim Abtreiben erforderliche Bleimenge.

Die Menge des zu nehmenden Bleies richtet sich nach dem etwaigen Kupfergehalte der Legierung, welcher vor der Scheidung (Quartation) zu entfernen ist. Da das Kupfer eine größere Verwandtschaft zum Golde besitzt als zum Silber, so bedarf kupfersilberhaltiges Gold einer größeren Menge Blei beim Abtreiben (im Maximum das 32 fache) als Silberkupfer (das 16 bis 20 fache), und zwar bei einem Goldgehalte der Gold-Silber-Kupferlegierung (Tabelle I):

In Tausendteilen Gold	In der Mark Gold	Bleimultiplum (Bleischweren)
1000	24 Karat	8
980—920	23½—22	12
920—875	22 —21	16
875—750	21 —18	20
750—600	18 —14	24
600—350	14 — 8	28
350— 0	8 — 0	32

Bei sehr zurücktretendem Goldgehalte einer Silberkupferlegierung gilt folgende Tabelle II:

In Tausendteilen Silber	In der Mark Silber	Bleimultiplum
1000—950	15 Lot 9 Grän	4
950—900	14 „ 9 „	6— 8
900—850	13 „ 9 „	8—10
850—750	12 „ — „	12—14
750—650	11 „ — „	14—15
650— 0	10 und weniger	16—20

Mit Blei- und Silberzusatz. Zur Umgehung der größere Übung erfordernden Schätzung des Goldgehaltes nach der Farbe des Goldsilberkornes (S. 120): Abtreiben von 500 Tausendteilen (250 mg) Legierung, mit der $2^1/_2$—3fachen Menge Silber (750 mg), in ein Skarnitzel getan, und mit der 16—32fachen Menge Blei (4—8 g), wie vorhin (S. 121), Ergebnis des Kupferverlustes aus der Differenz zwischen dem beim Abtreiben erhaltenen Korne und der eingewogenen Legierung plus dem zugesetzten Silber; Ausplatten des Goldsilberkornes, Kochen mit reiner Salpetersäure von 1,19 spez. Gew. in einem gut gekühlten lang- und enghalsigen Kolben von 150—180 mm Höhe, 30—50 mm Weite im Bauche und 6—8 mm am Halsende, bis sich keine roten Dämpfe mehr entwickeln. Dekantieren zweimal mit heißem Wasser, Füllen des Kolbens ganz mit kaltem Wasser, Darüberhalten eines Tontiegelchen, Umkippen des Kolbens, wobei das Gold als Plättchen oder Pulver in den Tiegel gleitet, seitliches Wegziehen des Kolbens, Trocknen und Glühen des Goldes; das Gewicht desselben plus dem des zugesetzten Silbers, abgezogen vom Gewichte des in die Scheidung genommenen Goldsilberkornes, ergibt den Silbergehalt der ursprünglichen Legierung, nach welchem dann bei der Hauptprobe der Silberzusatz zu regeln, damit das Verhältnis von 1 Au zu $2^1/_2$ oder 3 Ag entsteht. Bei Münzen, deren Gehalt bekannt, bedarf es einer solchen Vorprobe nicht.

Deutsche, französische und amerikanische Goldmünzen enthalten 900 Au und 100 Cu, österreichische Dukaten 986, preußische Friedrichsdor 902, englische Soveraigns 916, hannöversche, braunschweigische und dänische Pistolen 896 Tausendteile Gold. — Reines Gold stellt man dar durch Auflösen von Dukatengold oder von mit Blei abgetriebenem ausgeplatteten Gold in Königswasser (2 Salzsäure und 1 Salpetersäure) in der Kälte, indem man, damit kein Königswasser nach beendigter Lösung überschüssig bleibt, dasselbe allmählich zusetzt, Stehenlassen während mehrerer Tage zum Absetzen des Chlorsilbers, Filtrieren, Verdünnen, nötigenfalls nochmals Filtrieren nach mehreren Tagen, starkes Verdünnen des Filtrates, Zusatz von frisch bereiteter Eisenvitriollösung so lange, bis kein Niederschlag von Gold mehr erscheint, Stehenlassen während einiger Zeit an einem warmen Orte, Abhebern der Flüssigkeit, Digerieren des Goldes in einer Porzellanschale mit verdünnter Salzsäure, Auswaschen und Schmelzen des getrockneten Pulvers mit etwas Borax und Salpeter in einem reinen Tontiegel.

Röllchenprobe für silberhaltiges Gold. Erfordert nachstehende Manipulationen:

Vorprobe nach S. 120 zur Ermittelung des Gold- und Kupfergehaltes behufs Normierung des Silber- und Bleizusatzes bei der Hauptprobe.

Abwägen der Hauptprobe. Genaues, doppeltes Abwägen von 500 Tausendsteln des Probiergewichtes (250 mg) der granulierten oder ausgeplatteten und zerschnitzelten Probe auf der 0,1 mg noch angebenden Münzwage unter Umschalen (bei Aushiebproben je 500 Tausendstel oben und unten vom Barren von den entgegengesetzten Seiten weg), Eintun der Proben in Skarnitzel. (Man wägt auch wohl bei reinem Gold ¼ g, bei weniger reinem ½—1 g ein.)

Beschicken. Hinzufügen der erforderlichen in Schnitzeln abgewogenen Silbermenge, zu berechnen oder aus Tabellen zu ersehen nach dem Resultate der Vorprobe, in die Skarnitzel; Abwägen der Bleischweren (1 Bleischwere = 500 Tausendstel = 250 mg) in einem Stücke nach Tabelle I (S. 121), indem man wohl die in letzterer angegebenen 7 Gewichte, die kleineren in Halbkugel-, die größeren in Kugelform bereit hält.

Abtreiben. Aufsetzen des Bleies in die in der Mitte des stark geheizten Münz- oder Feinofens oder mehr hinten nebeneinander stehenden, gut abgeätmeten Feinkapellen, Antreibenlassen bei geschlossener Muffel, Aufsetzen der Skarnitzel mit der Legierung und Wiederantreibenlassen bei geschlossener Muffel, Öffnen derselben und weiteres Verfahren wie bei der Feinprobe, nur bei stärkerer Hitze gegen das Ende. Vom Goldverluste beim Abtreiben später. Mittlere Ofentemperatur etwa 1060—1065° C.

Wird bei hochhaltigem Feingolde mit über 990 Tausendstel Gehalt zu heiß oder zu kalt getrieben, so fällt das Goldkorn demnächst bis um 1 Tausendstel zu schwer aus, indem wahrscheinlich Blei beim Golde bleibt, welches sich durch Salpetersäure nicht völlig entfernen läßt. Man treibt deshalb wohl zur Kontrolle ganz feines Gold mit der gleichen Menge Blei neben der Hauptprobe ab und zieht das Mehrgewicht des Feingoldes demnächst von dem Goldgehalte der Hauptprobe ab. Wenn zu kalt getrieben wird, reißen die Blättchen beim Ausplatten leicht. — Abtreiben von 500 Tausendstel Barrengold in der Berliner Münze mit 1125 Tausendstel Silber und 8000 Tausendstel Blei; Auswägen bis auf 0,2 Tausendstel.

Ausplatten des Kornes. Abbürsten des mit der Kornzange ausgestochenen Kornes, gleichmäßiges sorgfältiges Zusammendrücken des Randes mit der Zange, schwaches Ausplatten des Kornes auf poliertem Stahlamboße von 6—8 cm Durchmesser mit Hammer, einerseits mit einer polierten runden oder quadratischen Bahn von etwa 4 cm Durchmesser, andererseits mit abgerundeter Schneide versehen, oder zwischen Walzen nach einigem Ausplatten auf dem Amboße, unter wiederholtem Ausglühen auf einer Kapelle oder einem Scherben in der Muffel, zu einem ovalen Plättchen von etwa 25 mm Länge, 12 mm Breite und 0,5 mm Dicke, wobei die Platte

an den Kanten nicht rissig werden darf, deshalb öfteres Ausglühen und Beklopfen des Randes; nötigenfalls Numerieren der Plättchen mit Zahlenpunzen und Hammer, nochmaliges Durchglühen und loses spiralförmiges Aufwickeln über einer Spitzzange zwischen den trockenen Fingern oder über einem Glasstabe zu einem Röllchen oder Löckchen.

Kochen in Salpetersäure. Erhitzen von einem oder mehreren numerierten Röllchen in einem gut gekühlten langhalsigen Glaskolben von etwa 150—180 mm Länge, im Bauche 40—50 und am Halsende 15—20 mm Weite mit einem abgemessenen, den Bauch des Kolbens reichlich zur Hälfte anfüllenden oder etwas geringeren Quantum (etwa 10 g) von salpetriger Säure, Schwefelsäure und Chlor freier (nötigenfalls durch einen Zusatz von Silbernitratlösung chlorfrei gemachter) Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. (stärkere Säure könnte das Röllchen wegen zu heftiger Wirkung zerreißen) bis zum Verschwinden der Dämpfe von salpetriger Säure, wobei einem Stoßen der Flüssigkeit wohl durch Einwerfen eines Kohlensplitters oder besser eines völlig verkohlten Pfefferkorns oder Wickenkorns oder einer verkohlten Erbse entgegengewirkt wird.

Abnehmen des Kolbens mit einer Holzklemme vom Feuer, vorsichtiges Abgießen der Silberlösung in eine Porzellanschale oder einen Porzellantassenkopf, Aufgießen von vorher zum Kochen erhitzter stärkerer Salpetersäure von 1,3 spez. Gew., Kochen während 10 Minuten und Wiederholung des Abgießens der Lösung und des 10 Minuten langen Kochens mit neuer, vorher erhitzter starker Salpetersäure, wenn der Goldgehalt über 750 Tausendstel, wo dann nach Kandelhardts Erfahrungen nur ein so geringer Silberrückstand im Golde bleibt, daß derselbe durch den Goldverlust beim Abtreiben ausgeglichen wird und ein richtiges Resultat erfolgt.

Vornahme des Erhitzens eines einzelnen Kölbchens in einem dreifüßigen Gestelle mit Handhabe über einem Kranzbrenner oder auf einem transportabeln Gestelle mit Gasrohr und Brennern darauf, welche seitliche Flammenstrahlen entlassen, oder auf einem feststehenden Levolschen Gaserhitzungsapparate. Matthey und Johnsons[1]) Platinapparat gestattet das Kochen vieler Röllchen (10—100 Stück) in kleinen fingerhutähnlichen Platintiegeln, welche in die Säure eingesenkt werden, bei großer Reinlichkeit, bequemerer Arbeit und Ersparung an Säure.

Beim Lösen des Silbers in Salpetersäure entsteht salpetrige Säure, welche, solange noch Silber vorhanden ist, das Gold nicht angreift, wohl aber, wenn sich dieselbe noch nach Entfernung des Silbers entwickelt, etwa durch Einwirkung des Holzkohlensplitters auf die Salpetersäure, wenn ersterer noch Holzmaterie enthält. Man vermeidet deshalb am besten einen solchen Kohlezusatz. Selenhaltige Salpetersäure kann zu bedeutenden Verlusten führen, da Selensäure das Gold angreift.

---

[1]) Berg. und Hüttenm. Ztg. 1870, S. 325.

Abspülen der Röllchen. Abgießen der Säure nach dem letzten Kochen, langsames Einfließenlassen von heißem destillierten Wasser aus der in den Kolbenhals eingesteckten Schnauze eines kupfernen Kessels oder besser einer gläsernen Kanne unter beständigem Drehen des Kolbens, bis der Bauch $^2/_3$ mit Wasser angefüllt ist, Abgießen des Wassers, Wiederholung dieser Operation noch zweimal, damit Röllchen und Wände von Silbernitrat befreit werden, vollständiges Füllen des Kolbens zum vierten Male mit kaltem Wasser, Aufhalten eines innen glatten unglasierten Tontiegelchens, Porzellantiegelchens oder eines Tassenkopfes auf die Kolbenmündung, langsames Umkehren des Kolbens, wobei das Röllchen allmählich herabgleitet, seitliches Abziehen des Kolbens und möglichst vollständiges Abgießen des mit Salzsäure nicht mehr auf Silber reagierenden Wassers aus dem Tiegel.

Trocknen und Glühen der Röllchen. Austrocknen der bedeckten Tiegel vor der Muffelmündung, dann allmähliches Versetzen der matten, porösen, braunen Röllchen im Muffelofen in starke Hitze, wobei sie Glanz und Farbe des Goldes annehmen müssen, worauf die Tiegel herausgenommen werden.

Auswägen der Röllchen. Erkaltenlassen und rasches Wägen der Röllchen, welche leicht Gase absorbieren, indem man Probe und Gegenprobe auf je eine Wagschale bringt, wenn sie stimmen (bei Ober- und Unterproben von einem Barren können Differenzen vorkommen), beide zusammen bis auf $^2/_{10}$ Tausendstel auswiegt und so den Gehalt in Tausendteilen erfährt. Von dem Gehalte der Ober- und Unterprobe nimmt man das Mittel (bei Silberfeinproben pflegt man den niedrigsten Gehalt anzugeben, S. 105). Nach Rose läßt sich der Goldgehalt mit einer Genauigkeit von 0,02 für 1000 bestimmen.

Ein Goldverlust findet beim Abtreiben teils durch Verflüchtigung von Gold mit anderen Metallen, teils durch Kapellenzug (S. 102) statt, und soll derselbe nach Kandelhardt (S. 124) durch einen Silberrückstand in den Röllchen ausgeglichen werden, was aber nach Rößler nicht unter allen Umständen zutrifft, indem Differenzen zwischen dem gefundenen und effektiven Goldgehalte entstehen können durch kühleres oder heißeres Abtreiben und bei verschiedenen Legierungsverhältnissen. (Silberrückhalt in den Röllchen bei $2^1/_2$ Silber auf 1 Gold bei 3maligem Kochen nach Kandelhardts Methode 1 Tausendstel, bei weniger scharfem Kochen 1,5—2,5 Tausendstel, bei einmaligem Kochen bis 5 Tausendstel). Der Goldverlust beim Abtreiben steigt nach Rößler mit der Menge des Bleies (beim Abtreiben von $^1/_4$ g Gold mit 1 bis 2 g Blei Verlust nur Bruchteile eines Tausendstels, bei 4 bis 8 g Blei über 2 Tausendstel unter Berücksichtigung eines Silberrückstandes von nahezu 1 Tausendstel), mit abnehmender Größe des Goldkornes (also auch bei kleineren Einwagen) und mit abnehmender Silbermenge (Verlust nach Rößler von reinem Golde 1—3 Tausendstel beim Abtreiben mit der 4fachen Menge Silber;

bei über der 2½fachen Menge Silber beginnt der Silberrückhalt zu überwiegen, und bei vielfacher Menge erscheint derselbe fast als Überschuß), wonach unter sonst gleichen Verhältnissen geringhaltige Goldproben beim Abtreiben mit viel Blei etwas schlechter auskommen als hochhaltige und, wenn Goldverlust und Silberrückhalt sich ausgleichen, bei allen geringeren Proben der Verlust überwiegt.

Eine englische Kommission hat Probeplatten mit genau bestimmten Goldgehalte von verschiedenen Münzen untersuchen lassen und haben die Fehler $^1/_{10000}$—$^2/_{10000}$ % des Probiergutes betragen. — Nach Carpentier gestattet die Probe eine Genauigkeit von 0,03 %, indem sowohl beim Abtreiben (zu viel Blei und zu hohe Temperatur), als auch bei der Scheidung mit Salpetersäure Verluste eintreten, auch beim Ausglühen der Röllchen in Temperaturen über 1200° Verluste von 0,03—0,1 %. Es kann ein größerer Silberrückhalt beim Golde bleiben, z. B. bei Anwendung von zu wenig Silber, zu verdünnter Säure usw. - Auch Torrey[1]) hat auf die Quellen der Verluste hingewiesen und Mittel zu deren Beseitigung angegeben.

Zur Ermittelung der Goldverluste macht man in den Vereinigten Staaten eine Gegenprobe mit reinem Gold, welches wie die Hauptprobe, mit derselben Menge Silber beschickt, abgetrieben und mit Salpetersäure behandelt wird. Bei eintretender Gewichtsveränderung des angewandten Goldes lassen sich Rückschlüsse, ob die Hitze beim Abtreiben, die Säurestärke usw. daran Schuld, ziehen und können die Einflüsse in Rechnung gebracht werden. Nach Rose liegt die Menge des verflüchtigten Goldes zwischen 0,5 und 0,1 für 1000.

Platin macht das Goldsilberkorn nach dem Abtreiben oberflächlich kristallinisch, feinlöcherig, rauh, bei viel Platin grau; zu entfernen durch Abtreiben des nach der Scheidung erfolgten gewogenen Röllchens mit 8fachem Silberzusatze und Blei und Behandlung des erfolgten Kornes mit Salpetersäure so oft, bis das Gewicht des Röllchens konstant bleibt und Platin mit dem Silber sich nicht mehr auflöst. Oder man kocht die Legierung nach der Quartation (4 Ag : 1 Au und Pt) dreimal mit konzentrierter Schwefelsäure, wägt den Rückstand (Au, Pt), löst in Königswasser und fällt das Gold durch Eisenvitriol. — Rhodium und Iridium erzeugen auf dem Goldsilberkorne vom Abtreiben schwarze Flecke; bei größerem Iridgehalte zerfallen die Röllchen, und es zeigt sich zwischen dem Golde schwarzes Iridpulver; dann Weglösen des Goldes durch Königswasser und Fällen desselben durch Eisenvitriol.

D'Hennin will das Iridium durch Schmelzen von 12,5 g iridhaltigem Golde mit 3 g arsensaurem Natron, 18 g schwarzem Flusse und 20 g Fluß aus einem Gemenge von Borax, Weinstein,

[1]) Berg. u. Hüttenm. Ztg. 1887, S. 200.

Bleiglätte und Kohle in einer Eisen und Arsen enthaltenden Speise abscheiden, während sich Gold und Silber im Blei ansammeln.

Palladium geht mit dem 3 fachen Silber in Lösung. Schon 0,025 % Blei machen das Gold spröde.

Staubprobe für goldhaltiges Silber (Güldischprobe).

Nehmen einer Aushiebprobe (Barrenprobe) oben und unten vom Barren (etwa 5 g) an entgegengesetzten Seiten, doppelte Einwage von zusammen 1000 Teilen nach dem Silberprobiergewichte (jedesmal 500 Tausendstel = 0,5 g) (auch wägt man wohl bei goldhaltigem Brandsilber 5—20 g ein), Abtreiben nötigenfalls mit der 8 fachen Menge Silber (S. 120) und der nach der Vorprobe (z. B. Strichprobe) sich ergebenden, aus Tabelle II (S. 122) ersichtlichen Menge Blei im Münzofen, Ausplatten des Kornes durch Hammer oder Walzwerk oder nicht, einmaliges Kochen im Kolben (S. 124) mit 6—8 mm weitem Halse bis zum Verschwinden der Dämpfe von salpetriger Säure mit Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. bei geringem Goldgehalte, bei größerem, z. B. 100 Tausendstel, mit solcher von 1,3 spez. Gew. — (dann bei reicherem Material beim Abtreiben minder weißes und weniger leicht spratzendes Korn, bei einem Platingehalte kristallinisch, graulich und mit flachen Rändern, dann das Gold nochmals mit der 8 fachen Menge Silber und der 3 fachen Menge Blei abzutreiben, mit Säure zu kochen und Wiederholung dieser Operationen bis zum Erfolge eines konstanten Gewichtes des Staubgoldes). — Verhütung des Stoßens durch ein eingeworfenes verkohltes Pfefferkorn usw. (S. 124), Absetzenlassen des Staubgoldes in dem in ein drehbares Stativ eingesetzten Kolben, klares Abgießen der Säure in eine Porzellanschale oder einen Tassenkopf, dreimaliges Spülen des Goldes mit kochendem destillierten Wasser, Umkippen des mit kaltem Wasser gefüllten Kolbens in ein kleines Porzellanschälchen oder einen kleinen, glatten, unglasierten Tiegel, indem man einen umgekippten Kolben nach dem andern in das rotierende Gestell stellt, bis das Gold sich in den Tiegeln abgesetzt hat, vorsichtiges seitliches Abziehen des Kolbens, Abgießen des Wassers aus den Tiegeln an einem Glasstabe, Wegsaugen rückständigen Wassers durch etwas Filtrierpapier, Trocknen und sehr starkes Glühen des Tiegels, damit die Goldteilchen zusammensintern zu einer zusammenhängenden Masse; Auswägen auf Zehntel-Tausendteile (0,2 Tausendstel nicht mehr scheidewürdig, erst von 0,5 Tausendstel ab). Man kocht auch wohl Legierungen mit unter 100 Tausendstel Gold zuerst mit Säure von 1,2 spez. Gew. bis zur Lösung, dann mit solcher von 1,3 spez. Gew. etwa 10 Minuten.

Eine Goldbestimmung läßt sich auch mit der Volhardschen Rhodansilberprobe verbinden (S. 110). v. Jüptner schmilzt goldreichere Goldsilberlegierungen mit der 5—8 fachen Menge Zink zusammen und löst in Salpetersäure, wobei das Gold zurückbleibt.

Quartationsprobe mit Kadmium.

Hineintun von 500 Tausendteilen der Legierung (doppelt ab-

gewogen) mit der $2^1/_2$fachen Menge Kadmiumblechschnitzeln in vorher über einem Brenner in einem Porzellantiegel geschmolzenes Cyankalium, Erhalten der Schmelzhitze während einiger Minuten, Abkühlenlassen des Tiegels, Fassen desselben mit einer Pinzette zum Einstellen in heißes Wasser behufs Weglösung des Cyankaliums, Abspülen des Königs, Erhitzen der beiden Könige zusammen in einem langhalsigen Goldkölbchen während 1 Stunde mit Salpetersäure von 1,2 spez. Gew., Abgießen der Lösung, nochmaliges Kochen während 10 Minuten mit starker Salpetersäure von 1,30 spez. Gew., Auskochen 5 Minuten lang mit Wasser zum Weglösen des Kadmiumsalzes, Abgießen des Wassers, Umstülpen des mit Wasser gefüllten Kölbchens in einen kleinen Tontiegel, Entfernung des Wassers aus demselben durch Abgießen und des Restes mit Filtrierpapier, Trocknen und Glühen des Goldes.

Die Probe ist anwendbar bei Goldsilber- und Goldsilberkupfer-Legierungen, und erspart man dabei das bei der Quartationsprobe mit Silber erforderliche Abtreiben (S. 121) zur Entfernung des Kupfers, indem sich dasselbe mit dem Silber und Kadmium in Salpetersäure löst. Bei einem ungefähr bekannten Goldgehalte genügt die $2^1/_2$fache Menge fremder Metalle (Silber, Kupfer, Kadmium) zur Erhaltung eines zusammenhängenden Goldkornes, und braucht man dann nur jene Menge Kadmium zuzusetzen, welche zu dem $2^1/_2$fachen Gewichte der in Lösung gehenden Metalle fehlt. Die Kadmiumlegierung ist spröde und läßt sich deshalb nicht auswalzen, daher das erforderliche, längere Kochen des Kornes mit der Säure. Wesentlich ist das Auskochen des mit der Säure behandelten Königs mit Wasser zur Entfernung des Kadmiumsalzes.

Platin.

Erze. Gediegen Platin, fast stets mit Rhodium, Iridium, Palladium, Osmium, Gold, Eisen und Kupfer verbunden. Außerdem mit spezifisch schweren Mineralien, wie Chromeisenstein, Titaneisen, Magnetit, Zirkon, Spinell usw. Sperrylith $PtAs_2$.

Platinerzproben. Die Untersuchung kann geschehen durch:

Trockene Proben, welche sich auf folgende Bestimmungen erstrecken:

Sandgehalt. Mengen von 2 g Erz mit 10 g granuliertem Silber in einem mit geschmolzenem Borax ausglasierten Tontiegel, Überdecken mit 10 g Boraxglas und darauf ein Stückchen Holzkohle; Schmelzen und Wägen des Regulus, dessen Gewichtsdifferenz vom Erze unter Berücksichtigung des Silberzusatzes den Sandgehalt angibt.

Goldgehalt. Erhitzen von 10 g Erz während einiger Stunden mit Quecksilber, Auswaschen mit heißem Quecksilber, Filtrieren

durch ein Papierfilter mit durchlochter Spitze und Destillieren des Goldamalgams in einer kleinen Retorte.

Platingehalt. Verbleien des Platins durch Schmelzen von 50 g Erz mit 75 g Kornblei, 50 g Bleiglanz, 10—15 g Borax, Umrühren mit einem tönernen Pfeifenrohr, bis alle Körner gelöst sind, Hinzufügen von 50 g Glätte zur geschmolzenen Masse (oder Schmelzen von 20 g Erz mit 15 g Borax, 30 g Soda, 1 g Kohlenpulver und 50 g Glätte), Erkaltenlassen, wenn keine schweflige Säure mehr entweicht, Trennen des Bleiregulus von dem darüber befindlichen Steine (Schwefelungen von Kupfer, Eisen und Blei) und dem darunter sitzenden Osmiridium, Verschlacken des Bleikönigs, wenn er zu groß, mit etwas Borax auf einem Ansiedescherben, Abtreiben desselben bei möglichst hoher Temperatur auf der Kapelle und Reinigen des zurückbleibenden Platins mit noch 6—7 % Blei durch Schmelzen im Kalktiegel mit Leuchtgas und Sauerstoff.

Nasse Probe. Behandeln von 5—10 g Erz mit Salzsäure, Auswaschen des Rückstandes, Digerieren desselben mit Königswasser während 8—12 Stunden, Abfiltrieren der platinhaltigen Lösung vom Rückstande (Sand, Osmirid), Eindampfen derselben fast zur Trockne, Hinzufügen von absolutem Alkohol und Salmiaklösung, Filtrieren, Auswaschen und Trocknen des gelben Platinsalmiaks, Glühen desselben und Wägen des Platinschwammes; bei einem Goldgehalte Fällen desselben aus dem Filtrate vom Platinsalmiak durch Eisenvitriol, Digerieren des Fällgoldes mit Salzsäure, Filtrieren, Auswaschen, Trocknen und Zusammenschmelzen mit etwas Boraxglas, oder Schmelzen des Erzes mit dem vierfachen Gewicht Zink, Behandeln der feingepulverten Legierung zur Lösung des Zinks mit schwacher und dann mit starker Schwefelsäure und zur Lösung von Kupfer und Blei mit Salpetersäure. Den ausgewaschenen Rückstand mit Königswasser behandeln und Ausfällen des Platins wie oben.

Miller siedet das Erz mit Probierblei an, löst das Blei in Salpetersäure von 1,05 spez. Gew., oxydiert den Rückstand durch Rösten und kocht nochmals 10 Minuten mit Salpetersäure. Der gewaschene und getrocknete Rückstand (Rohplatin) wird gewogen. Zur Goldbestimmung löst man den Rückstand in Königswasser (1 : 5), filtriert, verdampft die Platingoldlösung zur Trockne, nimmt mit verdünnter Salzsäure auf, fällt Gold durch Oxalsäure und treibt es nach dem Filtrieren, Auswaschen und Trocknen mit Blei ab. Die Differenz der Gewichte des Rohplatins und des Rückstandes von der Behandlung mit Königswasser plus dem Goldgewicht ergibt das Gewicht des in Lösung gegangenen Platins. Aus dem mit Königswasser (1 : 5) behandelten Rückstand löst man durch Erhitzen mit starkem Königswasser das Iridium, wobei nur Osmium-Iridium zurückbleibt.

Platinlegierungen. Diese können sein:

Gold, Kupfer, Platin. Abtreiben mit der 3 fachen Menge Silber und hinreichend Blei zur Entfernung eines etwaigen Kupfergehaltes (8—30 faches Blei bei Kupfergehalten von 200—500 Tausend-

steln und mehr), Behandlung des ausgeplatteten Kornes mit Salpetersäure, wie bei der Goldprobe (S. 124), wobei sich Platin mit dem Silber löst und Gold zurückbleibt; Ausscheiden des Silbers aus der Lösung durch Kochsalz und Fällen aus dem Filtrate von Platinsalmiak usw. (S. 129). — Bei größerem Goldgehalte Lösen in Königswasser und Trennen nach S. 129 wie bei Erzen.

Legierungen von Platingold und von solchem mit Kupfer haben wegen Saigerung an verschiedenen Stellen verschiedene Zusammensetzung. Ein Thalliumgehalt (schon 0,5 %) macht Platin spröde.

Silber und Platin. Nach d'Arcet: Abtreiben von 0,5 g mit der hinreichenden Bleimenge zur Entfernung eines Kupfergehaltes und mit so viel Silber (durch eine Vorprobe zu ermitteln), daß auf 1 Teil Platin 2 Teile Silber kommen, Ausplatten der Legierung, zweimaliges Kochen (10—12 Min.) mit konzentrierter Schwefelsäure von 1,85 spez. Gew., wobei Platin als Röllchen, bei mehr Silber als Pulver zurückbleibt, Aussüßen mit heißem Wasser, Trocknen, Glühen, Wägen.

Nach Riemsdijk erfolgen genauere Resultate, wenn man die 5fache Silbermenge anwendet und das Korn nur ¼ Stunde mit konzentrierter Schwefelsäure kocht. Zur Bestimmung des Silberrückhaltes im Platin löst man in Königswasser, verdampft, zieht aus dem platinhaltigen Chlorsilber letzteres mit Ammoniak aus und fällt das Chlorsilber mit Salpetersäure.

Silber, Gold und Platin. Abtreiben von 200 mg Legierung mit so viel Silber, z. B. 100 mg, daß auf 1 Teil Gold 3 Teile Silber kommen, und mit Blei zur Entfernung der unedlen Metalle, Ausplatten des Königs unter wiederholtem Glühen, Herstellung der Röllchenform, Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure, Auswaschen, Glühen und Wägen des Rückstandes, wo dann die Differenz aus dem vorhandenen und zugesetzten Silber besteht; Abtreiben des Gold, Platin und Osmirid enthaltenden Rückstandes mit Blei und wenigstens dem 12fachen vom Platin Silber (weniger Silber bewirkt einen Platinrückstand, mehr einen pulverförmigen Rückstand statt Röllchens), Herstellung eines Röllchens, Kochen mit Salpetersäure von 1,16 spez. Gew. und dann von 1,26 spez. Gew., Waschen und Glühen des Rückstandes (Gold und Osmirid), Bestimmung des gelösten Platins aus der Differenz; Digerieren des Rückstandes mit Königswasser und Fällen des Goldes mit Eisenvitriol, während Osmirid zurückbleibt. Dauer zweier Proben zirka 3 Stunden. Für goldhaltige Platinsilberlegierungen gibt nach Riemsdijk das d'Arcetsche Verfahren nur annähernde Resultate.

Aufschließen iridhaltigen Platins durch Schmelzen mit Zink, Weglösen des letzteren mit Salzsäure und Behandeln des Rückstandes mit Königswasser.

Gold, Osmirid und Platin. Abtreiben von 100—200 mg Legierung mit der 3fachen Menge Silber vom Goldgehalt und mit Blei, Kochen des erfolgenden, in Röllchenform gebrachten Königs mit konzentrierter Schwefelsäure zur Ausziehung des Silbers,

Glühen des ausgewaschenen Rückstandes, Wägen, Legieren mit der 12fachen Menge Silber vom Platingehalt, Abtreiben mit Blei, Behandeln des in Röllchenform gebrachten Königs mit Salpetersäure von 1,16 spez. Gew., dann mit solcher von 1,26 spez. Gew., wobei Gold und Osmirid im Rückstande bleiben und Platin sich aus der Differenz ergibt; Ausziehen des Goldes aus dem Rückstande durch Königswasser, wo dann Osmirid zurückbleibt.

Nickel und Kobalt.

Erze. Kupfernickel NiAs mit 43,5 % Ni, Antimonnickel NiSb mit 32,2 % Ni, Weißnickelkies $NiAs_2$ mit 28,2 % Ni, Nickelkies (Haarkies) NiS mit 64,5 % Ni, Antimonnickelglanz NiSbS mit 27,4 % Ni, Arsennickelglanz NiAsS mit 35,1 % Ni, Nickelsilikate als Revdanskit und Garnierit mit 10—30 % Ni, nickelhaltige Schwefel-, Kupfer- und Magnetkiese, Speiskobalt $CoAs_2$ mit 28 % Co, Glanzkobalt CoAsS mit 35,5 % Co, Kobaltnickelkies mit 11—40,7 % Co und 14,6 bis 42,6 % Ni, Schwarzer Erdkobalt bis 15 % Co.

Trockene Probe. (Plattnersche Probe.) Beruht auf der Herstellung konstanter Verbindungen von Ni_2As und Co_2As mit resp. 60,7 % Ni und 61,1 % Co und Verschlackung derselben in einer gewissen Reihenfolge mittels Borax, nachdem andere fremde Beimengungen vorher beseitigt sind. Ein Gehalt an Kupfer, Blei, Wismut und Antimon bedingt Abänderungen.

Kupferfreie Substanzen:

Einwägen von so viel Probiergut, daß demnächst die Könige von Ni_2As und Co_2As 0,4—0,6 g wiegen, also von armen Substanzen etwa 5 g, von mittelreichen 1,5—2,5 g und von reichen 0,5—0,6 g.

Rösten von Schwefelmetalle enthaltenden Substanzen mit Kohle und kohlensaurem Ammonium (S. 15) vollständig, weil sonst die Körner beim Verschlacken mit Borax demnächst sprühen; Entbehrlichkeit der Röstung bei schwefelfreien Substanzen.

Schmelzen von 5 g Erz, welches durch Rösten nicht zerlegbare Sulfate (Gips, Schwerspat usw.) enthält, mit 10—15 g Borax, 5—10 g Glas und 0,5 g Kolophonium bei Kochsalzdecke in einer Kupfertute auf (spröden) Rohstein (S. 68), Totrösten desselben; Verhütung einer Nickelverschlackung, wenn Nickel nicht an Schwefel oder Arsen gebunden war, durch Zusatz von 0,5—1,5 g Arsen.

Arsenizieren. Inniges Zusammenreiben des Röstgutes mit der 1—1½fachen Menge Arsen (Fliegenstein) in einer eisernen Reibschale und Erhitzen in einer bedeckten Kupfertute so lange (10—15 Minuten) in der gelbrotglühenden Muffel, bis sich Arsenflamme und Arsendämpfe an der Tutenmündung nicht mehr zeigen, wo dann die im Röstgute enthaltenen Metalloxyde von einem Teile

Arsen reduziert und von einem andern Teile in nicht konstant zusammengesetzte Arsenmetalle (von Eisen, Nickel, Kobalt usw.) verwandelt und entweder nur gesintert (besonders bei kobaltreichen Geschicken) oder geschmolzen sind.

Schwefelfreie und arsenreiche Substanzen, welche mehr Arsen als zur Bildung von Co_2As und Ni_2As erforderlich enthalten, bedürfen keiner Röstung und keines Arsenizierens. Legierungen (Argentan, Nickelmünzen, nickelhaltiges Schwarzkupfer usw.) müssen ausgeplattet und mehrmals mit gleicher Menge Arsen arseniziert werden, desgleichen kobaltreiche Substanzen (z. B. Gemenge von auf nassem Wege gefälltem Nickel- und Kobaltoxyd).

Reduzierend-solvierendes Schmelzen zur Ansammlung der Arsenmetalle als Speisekönig (Arseneisen, Arsennickel, Arsenkobalt) und zur Verschlackung von Erden und fremden Oxyden unter Verflüchtigung von Zink und teilweise von Antimon. Zusatz zu der Masse in der unversehrten Tute von 10—12,5 g Pottasche und Mehl (S. 43), darauf ein Probierlöffelchen voll Borax und 2 Löffelchen voll Glaspulver, Kochsalzdecke und Stückchen Kohle; Schmelzen bei geschlossener Muffelmündung und bei bis hoch an die Tuten gelegten Holzkohlen nach dem Abflammen etwa $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden bei starker Gelbrotglut oder Schmelzen im Windofen. Herausnehmen, Abkühlenlassen und sehr vorsichtiges Entschlacken des spröden Königs.

Vorkommende Abänderungen.

Zusatz von Eisenfeile schon beim Arsenizieren, und zwar 0,5—0,75 g bei kobaltreichen strengflüssigen Substanzen, 0,05 bis 0,20 g bei eisenfreien oder eisenarmen Substanzen zur demnächstigen Verhütung einer zu frühen Kobaltverschlackung durch Borax; beim Schmelzen 0,5—0,75 g, seltener bis 1,25 g Eisen in Gestalt eines dicken Eisendrahtstückes bei Anwesenheit von Blei (oder Schmelzen im eisernen Tiegel, wobei sich der Eisenverbrauch besser reguliert), wo sich das Blei dann an dem Speisekönige abscheidet und sich ergibt durch Wägen von Blei und Speise zusammen, Abschneiden des ersteren und Wiederwägen. Bei Anwesenheit von Wismut würde sich dieses als sprödes, von dem spröden Speisekönige nicht zu trennendes Metall an letzterem abscheiden, dann Zusatz von 0,5—0,6 g Kornblei zur Beschickung, wo sich dann eine geschmeidige, abschneidbare Legierung von beiden Metallen am Speisekorne ansetzt; der Wismutgehalt ergibt sich ungefähr nach Abrechnung des zugesetzten Kornbleies minus 4 % Verlust.

Arsenizieren und Schmelzen in einer Operation. Zusammenreiben des Röstgutes mit Arsen wie oben, Einwickeln der Masse in einen Sodapapierzylinder, der über einem Holzstäbchen von 16 mm Durchmesser erzeugt und dessen umgebogener Rand mit Lack geschlossen ist, festes Eindrücken des Zylinders in eine Kupfertute, darauf 15 g schwarzer Fluß (S. 45), 1 Löffelchen voll Borax,

1 Löffelchen voll Glas, 15 g Kochsalz und ein Kohlenstückchen, wobei genaue Resultate erfolgen. — Oder: Zusammenreiben des Röstgutes mit gleicher Menge Arsen und 15 % Arseneisen (Fe_2As) und Schmelzen mit obigen Zuschlägen.

Verschlacken des Arseneisens. Einlegen von Holzkohlen rings um die Muffel, Einsetzen von einem oder zwei Garscherben (Fig. 48, S. 36) in die Mitte der Muffel, Schließen derselben, Weißglühendmachen der Scherben bei starker Feuerung, Einsetzen von 1,5—2 g Boraxglas mittels eines eisernen Löffels oder in einem Skarnitzel in die Scherben, Schmelzen des Borax bei geschlossener Muffelmündung, Einsetzen des Speisekönigs mittels gekrümmter Backenkluft, möglichst rasches Einschmelzen desselben bei geschlossener Muffelmündung in sehr hoher Temperatur (bei niedrigerer Temperatur und zu langem Einschmelzen verschlackt sich auch Kobalt), Öffnen der nur mit einer niedrigen Kohle zu versehenden Muffelmündung behufs Luftzutritts, wobei Arseneisen unter treibender Bewegung in basisches Eisenarseniat übergeht, dieses den König mit einer Haut oder mit Schuppen überzieht (das Schuppen des Königs) und vom Borax so lange aufgelöst wird, bis der trübe gegangene König blank erscheint, wo dann diese Operation beendigt ist; Herausnehmen des Scherbens mit der Backenkluft, eben Eintauchen seiner Unterfläche in Wasser und erst des ganzen Scherbens, wenn nichts Glühendes mehr darauf zu bemerken ist; bei richtigen Proben: Korn blank, Schlacke schwarz oder grün mit einem Anfluge von Blau am Rande, wo man dann sicher ist, daß alles Eisen entfernt.

Abänderungen: Bei eisenreichen Königen wiederholtes Aufsetzen des Königs in frischem Borax, wenn dieser gesättigt ist, steif wird und der König nicht mehr treibt; Abscheidung von kupferroten Schüppchen von Eisenarseniat aus stark gesättigtem Borax; Eintritt größerer Verschlackung von Kobalt (stark blauer Schlacke), wenn die Temperatur zu niedrig oder die Verschlackung zu weit fortgesetzt oder wenn kein oder nur wenig Eisen im Könige war (S. 132).

Desarsenizieren. Verflüchtigung eines Überschusses von Arsen durch Erhitzen des Königs in einem kleinen bedeckten Bleischerben zwischen Kohlenstaub in der gelbrotglühenden Muffel $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde zur Herstellung konstanter Verbindungen von Ni_2As und Co_2As, Wägen des erkalteten Kornes und Wiederholung des Glühens bis zum konstanten Gewichte von $Co_2As + Ni_2As$.

Verschlacken des Halbarsenkobalts. Verfahren wie beim Verschlacken des Arseneisens (s. oben), aber bei noch höherer Temperatur, wobei während der Kobaltverschlackung der ruhige König blank bleibt; Unterbrechung des Prozesses, sobald über die Oberfläche des Kornes Schüppchen von basischem Nickelarseniate eilen; Herausnehmen und Abkühlen des Scherbens wie beim Verschlacken des Arseneisens, wo dann bei gut geratener Probe das blanke weiße Korn oberflächlich grüne Fleckchen von

Nickelarseniat zeigt, die Schlacke blau mit einem Stich ins Violette ist (vom Blau des Kobalts und dem Braun des Nickels) und an der Stelle, wo das Korn gelegen hat, sich ein grünes Fleckchen zeigt; Wägen des aus Ni_2As bestehenden Kornes, Berechnen des Nickelgehaltes (S. 131) daraus, dann Bestimmung des Co_2As aus der Differenz von $Co_2As + Ni_2As$.

Kupferhaltige Substanzen.

Ein Kupfergehalt bleibt beim Ni_2As als konstante Verbindung von Cu_3As zurück und kann nach Plattners Methode, wenn der

Kupfergehalt gering und den Gehalt an Nickel nicht übersteigt, ermittelt werden durch Versetzen des gewogenen Kornes ($Ni_2As + Cu_3As$) mit der 6—8fachen Menge genau gewogenen Goldes (zur demnächstigen Verhütung der Kupferverschlackung) in einem Skarnitzel, Aufsetzen desselben in auf einem Garscherben geschmolzenen Phosphorsalz, welches bei offener Muffel kräftiger als Borax das gebildete Nickelarseniat mit gelbbrauner Farbe und bei schuppendem oder trübgehendem Korne verschlackt; Fortsetzung des Oxydationsprozesses, wenn nötig, unter Erneuerung des gesättigten Phosphorsalzes, bis der König blank erscheint, wo dann das Nickel verschlackt ist, und dann später der König nicht mehr raucht (Kennzeichen für die völlige Verflüchtigung des Arsens); Auswägen der zurückbleibenden Legierung von Au und Cu, Berechnen des Kupfers, durch Abziehen des zugesetzten Goldes erhalten, auf Cu_3As mit 71,7 % Cu, Abziehen desselben vom Gesamtgewichte des $Ni_2As + Cu_3As$, und Erfolg von Ni_2As, aus dem der Nickelgehalt nach S. 131 zu berechnen.

Diese Probe wird mit steigendem Kupfergehalte unsicherer, indem sich während der Verschlackung der letzten Anteile von Nickelarseniat auch schon Kupfer verschlackt, weshalb man

bei größerem Kupfergehalte den nassen Weg mit zu Hilfe nimmt nach folgenden Methoden:

Auflösen des aus Ni_2As und Cu_3As bestehenden Königs in Salpetersäure, Eindampfen mit Schwefelsäure zur Trockne, Digerieren des Rückstandes mit wäßriger schwefliger Säure bis zum Verschwinden des Geruchs nach letzterer, Fällen von Kupfer und Arsen (auch Antimon) durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung, Ausziehen des Schwefelarsens und Schwefelantimons mit warmer Schwefelnatriumlösung, Trocknen des ausgewaschenen Rückstandes im Filter im Röstscherben vor der Muffelmündung, dann Glühen unter der Muffel, Aufreiben und starkes Erhitzen des Kupfersulfates, zuletzt unter Zusatz von kohlensaurem Ammon Wägen des erzeugten Kupferoxydes, Berechnen auf Cu_3As, Abziehen desselben von $Ni_2As + Cu_3As$ zur Ermittelung des Ni_2As.

Auflösen des Erzes usw. und Fällen des Kupfers auf elektrolytischem Wege, der dann bleibenden Lösung durch Ätzkali, Auswaschen des Eisen, Nickel und Kobalt enthaltenden Niederschlages, Trocknen, Glühen, Arsenizieren und Verfahren wie bei der trockenen Probe (S. 131). Bei viel Eisen wegen Umständlichkeit des

Auswaschens des Eisenniederschlages besser: Anfertigung einer Probe nach Plattner auf $Ni_2As + Cu_3As$, elektrolytische Abscheidung des Kupfers aus einer zweiten Probe, Berechnen des Kupfers auf Cu_3As und Abziehen desselben vom $Ni_2As + Cu_3As$, wobei sich Ni_2As ergibt.

Nickelhaltiger Magnetkies mit z. B. 0,82% Cu und 1,72% Ni und Co: Auflösen von 2 g, wie oben (S. 75), Fällen des Kupfers aus der mit 40 ccm Salpetersäure und 360 ccm Wasser erhaltenen Lösung elektrolytisch; Rösten von 5 g Erz (S. 131), Schmelzen, mit Arsen im Sodapapierzylinder (S. 132) beschickt, mit Flußmitteln in der Tute (S. 132); zweimaliges Verschlacken des Eisens mit Borax, Desarsenizieren, wobei bei fehlendem Kobalt $Ni_2As + Cu_3As$ zurückbleibt, dann Berechnung des Nickels, wie oben angegeben (S. 131). Man kann auch Kobalt und Nickel elektrolytisch bestimmen, auf $(Ni, Co)_2As$ berechnen und Cu_3As aus der Differenz bestimmen.

Bei schwer löslichen Substanzen, z. B. Schlacken: Rösten, Arsenizieren und Schmelzen nach S. 131; wenn nickelarm, Aufsetzen mehrerer Könige, z. B. fünf, in einem Skarnitzel in den Borax, Verschlacken des Eisens, Desarsenizieren, Wägen des Regulus ($Ni_2As + Cu_3As$), Auflösen in 20 ccm Salpetersäure, Zusatz von 200 ccm Wasser, elektrolytische Fällung des Kupfers, bis dasselbe anfängt von Arsen schwarz zu werden, Berechnen des Cu_3As aus dem Fällkupfer, Abziehen von $Ni_2As + Cu_3As$ usw.; oder besser, um wegen Mitfällung von Arsen das Kupfer nicht immer im Auge haben zu müssen, Lösen des Regulus ($Ni_2As + Cu_3As$) in einem bedeckten Becherglase in Salpetersäure, Eindampfen mit Schwefelsäure zur Trockne, Fällen von Kupfer und Arsen durch Schwefelwasserstoff (etwaigenfalls Bestimmung des Kupfers wie oben), Erwärmen des Filtrates zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs, Zusatz von schwefelsaurem Ammon und Ammoniak, elektrolytische Bestimmung von Nickel, Berechnen auf Ni_2As, Abziehen desselben von $Ni_2As + Cu_3As$ und Ermittelung des Cu_3As aus der Differenz.

Antimonhaltige Substanzen.

Ein größerer Antimongehalt macht dessen Beseitigung aus der Erzlösung durch Schwefelwasserstoff erforderlich, worauf man filtriert, das Filtrat zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs kocht, mit Kaliumchlorat oxydiert, Eisen, Nickel und Kobalt mit Ätzkali fällt, den Niederschlag filtriert, trocknet, glüht und arseniziert.

Nasse Proben.

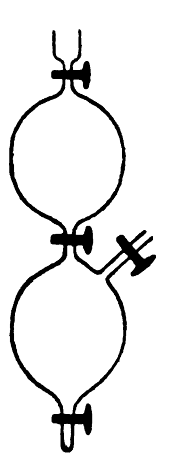
Trennung des Nickels und Kobalts von anderen Metallen und gemeinsame Abscheidung beider als Metalle.

Enthalten die Erze größere Mengen von Arsen, Antimon und Schwefel, so breitet man die feingepulverte Probe auf einem Röstscherben aus und röstet in der dunkelrotglühenden Muffel, bis

kein Geruch nach schwefliger Säure mehr wahrzunehmen ist; dann nimmt man die Scherben heraus, läßt erkalten, mengt das gleiche Volumen Holzkohlenpulver ein und wiederholt die Röstung bei hoher Hitze noch einmal. Hierdurch wird der größte Teil des vorhandenen Arsens, Antimons und Schwefels entfernt. Das erkaltete Röstgut behandelt man mit Königswasser (für 1 g Substanz 20 ccm), dampft die Lösung ein, nimmt den Rückstand mit Salzsäure auf, dampft wieder ein, nimmt mit Salzsäure und Wasser auf und fällt durch Einleitung von Schwefelwasserstoff in mäßiger Wärme Arsen, Antimon, Kupfer, Blei usw. aus. Die Sulfide werden filtriert, mit schwach salzsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, im Filtrate durch Kochen der Schwefelwasserstoff entfernt und das Eisen durch Bromwasser oxydiert. Darauf wird die abgekühlte Lösung mit Ammoniak neutralisiert, 1 ccm $\frac{N}{10}$ Schwefelsäure zugesetzt und zur Fällung etwa vorhandenen Zinks längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Filtrat von Schwefelzink wird bis auf ein geringes Volumen eingedampft, das Eisen darin durch wenig Salpetersäure oxydiert und die abgekühlte Lösung mit verdünnter Natronlauge neutralisiert, Natriumazetatlösung zugesetzt, (das 6fache Gewicht vom vermuteten Eisengehalt) mit reichlich Wasser verdünnt und zum Sieden erhitzt. Der Eisen- und Tonerdeniederschlag wird filtriert, ausgewaschen und in Salzsäure gelöst und wiedergefällt. Das Filtrat wird in einer Porzellanschale erhitzt und Natronlauge und Bromwasser im Überschuß zugesetzt. Der Niederschlag von Nickel, Kobalt und Mangan wird filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, in einem Gemisch von heißer, verdünnter Schwefelsäure und schwefliger Säure gelöst und die Lösung in einer Porzellanschale eingedampft. Beträgt der Mangangehalt der Lösung nicht mehr als einige Prozente, wird die Lösung in ein Becherglas gespült, mit 30—50 ccm Ammoniak und 30 ccm einer kaltgesättigten Ammoniumsulfatlösung versetzt und Nickel und Kobalt gemeinsam auf einem Platinkonus durch einen Strom von 0,5—1,5 Ampère und 2,8—3,3 Volt für 100 qcm Kathodenfläche bei Zimmertemperatur gefällt. Das Mangan scheidet sich in der Flüssigkeit als flockiges MnO_2 ab. Nach Beendigung der Elektrolyse, wenn einige Kubikzentimeter, durch ein kleines Filter gegossen, mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt nach dem Aufkochen keine Braunfärbung geben, wird der Konus herausgenommen, mit Wasser und Alkohol abgespült, getrocknet und gewogen.

Ist der Eisengehalt in der Lösung beträchtlich, so genügt die zweimalige Fällung des Eisens nicht, da selbst bei viermaliger Fällung im Niederschlage noch immer Nickel enthalten ist. In einem solchen Falle bedient man sich mit Vorteil des Rotheschen Ätherverfahrens. Das Filtrat vom Schwefelzink wird nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs und Oxydation des Eisens in einer Porzellanschale so weit eingedampft, bis sich eben eine

Haut von Eisenchlorid gebildet hat, die dann durch einige Tropfen Salzsäure gelöst wird. Diese Lösung wird in den nebenskizzierten Apparat gegossen und die Schale mit möglichst wenig 20 %iger Salzsäure (spez. Gew. 1,10) ausgespült, so daß die Lösung mit der Salzsäure nicht mehr als 60 ccm beträgt. Dazu kommen rauchende Äthersalzsäure, die durch allmähliches Eingießen von Äther in rauchende Salzsäure (spez. Gew. 1,19) unter Umschwenken und gleichzeitigem Kühlen, bis auf der Flüssigkeit eine dünne Schicht von Äther schwimmt, hergestellt wird, und zwar für je 1 g vermutetes Eisen 6 ccm und außerdem 75—100 ccm reiner Äther. Die Flüssigkeiten werden nun unter der Wasserleitung gut gekühlt und durch Schütteln innig vermischt. Nach einigen Minuten Ruhe entstehen zwei voneinander scharf getrennte Flüssigkeiten, von denen die obere, olivgrüne, ätherische fast das gesamte Eisen, die untere, salzsaure Nickel, Kobalt und Mangan enthält. Die salzsaure Flüssigkeit wird in das untere Gefäß abgelassen und zu der ätherischen Lösung einige Kubikzentimeter verdünnte Äthersalzsäure gebracht (Salzsäure vom spez. Gew. 1,10 mit Äther gesättigt), um die noch vorhandenen geringen Mengen Nickel und Kobalt vollkommen zu entfernen. Darauf wird wieder geschüttelt und die unten angesammelte salzsaure Flüssigkeit in das untere Gefäß abgelassen. Enthält die Lösung viel Nickel und Kobalt, wiederholt man dies noch zweimal. In das untere Gefäß werden durch den seitlich angebrachten Hahn 75 ccm Äther gebracht und die Flüssigkeiten, jetzt ohne vorher zu kühlen, tüchtig durchgeschüttelt. Nach einigen Minuten Ruhe bilden sich wieder zwei voneinander scharf getrennte Flüssigkeiten, von denen die obere, ätherische den Rest von Eisen aufgenommen hat, während die untere, salzsaure alles Nickel, Kobalt und Mangan enthält. Die salzsaure Flüssigkeit wird in eine Porzellanschale abgelassen, die Schale bedeckt auf ein kochendes Wasserbad, unter dem die Flamme gelöscht ist, gesetzt, das Wasserbad nach 10 Minuten wieder zum Sieden erhitzt, nach einigen Minuten, wenn der Äther verdampft ist, das Uhrglas abgespritzt und die Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Schwefelsäure (1 : 1) zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und die Lösung wie oben der Elektrolyse unterworfen. Bei größeren Mengen von Mangan neutralisiert man die von Eisen befreite Lösung mit Ammoniak, setzt ihr 30 ccm Ammoniumazetatlösung und 20 ccm 50 %ige Essigsäure zu, spült sie in eine Druckflasche, verdünnt mit 200—300 ccm Wasser, leitet 1—2 Stunden lang Schwefelwasserstoff ein, verschließt die Flasche, setzt sie in ein kaltes Wasserbad und erhitzt dieses innerhalb einer Stunde zum Sieden.


Fig. 67.

Nickel und Kobalt scheiden sich als Schwefelmetalle ab. Nach dem Abkühlen wird filtriert, mit Wasser, dem etwas Essigsäure und Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt ist, ausgewaschen. Die Sulfide werden in eine Porzellanschale gespritzt, das Filter verascht, die Asche in die Schale getan, das Wasser abgedampft und zur Lösung der Sulfide Salpetersäure unter kleinen Zusätzen von Salzsäure gegeben. Der in der Flasche verbliebene Rest wird ebenfalls in Königswasser gelöst und in die Schale gespült. Die Lösung wird mit Schwefelsäure abgedampft und der Elektrolyse unterworfen.

Eine schnelle und für viele Zwecke hinreichend genaue Bestimmung ergibt folgendes Verfahren: Das salzsaure Filtrat von der Schwefelwasserstofffällung wird mit Ammoniak schwach übersättigt, reichlich Schwefelammonium zugesetzt, zum Sieden erhitzt, dann mit 5 %iger Salzsäure schwach angesäuert und der Niederschlag schnell filtriert. Auf dem Filter bleiben Schwefelnickel, Schwefelkobalt und wenig Schwefeleisen zurück. Nach dem Auswaschen mit schwach salzsaurem Schwefelwasserstoffwasser werden die Sulfide in Königswasser gelöst und die Lösung wie oben weiterbehandelt.

Da das Kobalt bei der Elektrolyse Sauerstoff aufnimmt (nach Winkler bis zu 1,88 %), empfiehlt O. Brunck, der Lösung etwas Ammoniumsulfid zuzusetzen, um sauerstofffreies Metall zu erhalten.

Trennung von Nickel und Kobalt.

Die gemeinsam gefällten Metalle werden von der Elektrode durch heiße Salpetersäure (1 Volumen Säure vom spez. Gew. 1,12 mit 3 Volumen Wasser verdünnt) gelöst, die Lösung in einer Porzellanschale eingedampft, der Rückstand mit sehr wenig Wasser in Lösung gebracht, 5 g Kaliumnitrit, in wenig Wasser gelöst, hinzugegeben und schließlich tropfenweise so viel Essigsäure zugesetzt, bis salpetrige Säure entweicht. Nach 24 Stunden wird der braungelbe Niederschlag von Kobalti-Kaliumnitrit filtriert mit einer kaltgesättigten Lösung von Kaliumsulfat ausgewaschen, in heißer verdünnter Schwefelsäure gelöst, auf dem Wasserbad abgedampft und die Lösung nach Zusatz von Ammoniak und Ammoniumsulfat elektrolysiert. Der Kobaltgehalt ergibt sich aus der Differenz. Diese Methode wendet man besonders an, wenn viel Kobalt neben wenig Nickel vorhanden ist. Im umgekehrten Falle trennt man die Metalle durch Nitroso-β-Naphthol.

Die salpetersaure Lösung beider Metalle wird mit Schwefelsäure abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, 5 ccm Salzsäure zugesetzt und darauf so lange eine frisch bereitete, heiße Lösung von Nitroso-β-Naphthol in 50 %iger Essigsäure zugegeben, bis nach dem Absetzen des Niederschlages ein weiterer Zusatz des Fällungsmittels keinen Niederschlag mehr gibt. Nach mehrstündigem Stehen in gelinder Wärme wird der sehr voluminöse Kobaltnieder-

schlag $[Co_{10}H_6O(NO)]_3Co$ filtriert, zuerst mit kalter und schließlich mit warmer 12 %iger Salzsäure ausgewaschen. Das Filter wird zusammengelegt und in einem gewogenen Platintiegel verascht. Die schwer verbrennliche Masse wird bei reichlichem Luftzutritt 1 Stunde lang geglüht und das Kobalt als Co_3O_4 gewogen. Bei ungenügendem Luftzutritt kann durch reduzierende Flammengase CoO und sogar metallisches Kobalt entstehen. Co_3O_4 enthält 73,44 % Co.

Quantitative Bestimmung des Nickels als Dicyandiamidinnickel[1] $[(C_2H_5N_4O)_2Ni + 2\,aq]$.

Setzt man zu einer konzentrierten Nickelsalzlösung etwa die 4—5 fache Menge Dicyandiamidinsulfat (auf 0,5 g $NiSO_4 + 7\,aq$) etwa 2—3 g des Reagenses in gesättigter Lösung, fügt einige Kubikzentimeter Chlorammoniumlösung hinzu, übersättigt stark mit Ammoniak und versetzt die blaue Lösung unter ständigem Umrühren mit 10 % Kalilauge in geringem Überschuß, so fällt das Nickel quantitativ als Dicyandiamidinnickel aus. Nach 6—12 stündigem Stehen in der Kälte filtriert man den kristallinischen Niederschlag und wäscht ihn einige Male mit ammoniakhaltigem Wasser aus, bis einige Tropfen des Filtrats beim Verdampfen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Der Niederschlag wird getrocknet, die Hauptmenge vom Filter entfernt, das Filter verascht, die Hauptmenge dazu getan und der Niederschlag vorsichtig geglüht. Durch Behandeln des Glührückstandes mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von wenig rauchender Salpetersäure zur schnelleren Entfernung der organischen Substanz führt man denselben in wägbares Nickelsulfat über. Oder man löst den erhaltenen Nickelniederschlag in Säuren und fällt aus der mit Ammoniak übersättigten Lösung das Nickel elektrolytisch. Größere Mengen von Ammoniumsalzen wirken lösend auf das Dicyandiamidinnickel und sind deshalb zu vermeiden. Gewöhnlich ist etwa die 4 fache Menge Dicyandiamidinsalz dem Nickel gegenüber ausreichend. Kennt man jedoch den Nickelgehalt nicht, so kann man ohne Bedenken mehr nehmen, da ein Überschuß auf die Fällung nicht nachteilig ist.

Trennung des Nickels vom Kobalt durch Dicyandiamidinsulfat.

Man fügt zu der Nickelkobaltlösung einige Tropfen Chlorammonium und Ammoniak bis zur vollständigen Lösung eines etwa ausfallenden Niederschlages, worauf man eine weitere Menge Ammoniak im Überschuß hinzufügt, so daß die Lösung danach riecht. Hierauf fügt man einige Kubikzentimeter reine 10 %ige Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu, um zweiwertiges Kobalt in dreiwertiges überzuführen. Dann läßt man ½ Stunde in der Kälte stehen und verfährt zur Fällung des Nickels, wie oben angegeben, indem man Dicyandiamidinsulfatlösung und Kalilauge in genügender

[1]) Grofsmann u. Schück, Ch. Ztg. 1907, Nr. 42, 51 u. 74.

Menge hinzugibt. Das nach 12stündigem Stehen ausgeschiedene Nickeldicyandiamidin wird mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen und wie oben angegeben weiter behandelt. Aus dem Filtrat vom Nickelniederschlag läßt sich das Kobalt nicht durch Kaliumnitrit und Essigsäure, wohl aber elektrolytisch ausfällen. Oder man leitet in das alkalische Filtrat Schwefelwasserstoff ein, filtriert das abgeschiedene Kobaltsulfid, wäscht es zur Befreiung des Alkalis gründlich aus, führt es in Kobaltsulfat über und wägt es.

Trennung des Nickels vom Zink durch Dicyandiamidinsulfat.

Wie bei der Kobalt-Nickeltrennung wird die Salzlösung beider Metalle mit einigen Tropfen Ammoniumchlorid und viel Ammoniak im Überschuß versetzt, die ausreichende Menge Dicyandiamidinsalz zugegeben und mit Kalilauge in geringem Überschuß das Nickeldicyandiamidin ausgefällt, während das Zink als Zinkat und als komplexe Zinkammoniakverbindung in Lösung bleibt. Die weitere Behandlung des Nickel-Niederschlages geschieht wie oben angegeben. Aus dem Filtrat läßt sich das Zink nach Ansäuern mit Essigsäure durch Schwefelwasserstoff als Sulfid fällen.

Trennung des Nickels vom Eisen durch Dicyandiamidinsulfat.

Zu einer konzentrierten, möglichst wenig Ammonsalz enthaltenden Eisen-Nickel-Salzlösung gibt man Seignettesalz, dessen Menge, auf 0,2 beider Metalle berechnet, 0,5—1 g betragen kann, und erst hierauf fügt man Ammoniak in starkem Überschuß hinzu, ohne daß eine Fällung eintreten darf. Gibt man zu dieser Lösung eine konzentrierte wäßrige Lösung des Nickelreagenses (auf 0,1 g Ni wendet man zweckmäßig 1—2 g Nickelreagens in wäßriger Lösung an) und zu der völlig kalten Lösung Kalilauge (10 %), so nimmt die braunrote Lösung einen gelblichen Ton an. Es ist besonders darauf zu achten, daß die Lösung, aus der sich das Nickeldicyandiamidin bald auszuscheiden beginnt, über Nacht kalt stehen bleibt. Der Niederschlag wird wie oben angegeben weiterbehandelt. Im Filtrat kann das Eisen durch einfaches Aufkochen gefällt werden. Der Niederschlag muß jedoch zur völligen Befreiung von Alkali nach dem Filtrieren in heißer Mineralsäure gelöst und in der Siedehitze durch Ammoniak gefällt werden.

Trennung des Nickels vom Aluminium durch Dicyandiamidinsulfat.

Die Fällung des Nickels geschieht wie bei der Trennung des Nickels vom Eisen. Um aus dem Filtrat das Aluminium zu fällen, muß zuerst die Weinsäure zerstört werden, da aus der stark komplexen Aluminiumkalitartratlösung durch Aufkochen kein Hydroxyd gefällt wird. Zu diesem Zweck dampft man das Filtrat ein und gibt nach dem Verdampfen des Ammoniaks noch Schwefelsäure hinzu. Das Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure, der man zur schnelleren Oxydation der verkohlenden organischen Substanz einige Tropfen rauchende Salpetersäure hinzugesetzt hat, geschieht in einer Platinschale auf einem Finkenerturm. Man darf nicht zu stark erhitzen, da sonst Aluminiumoxyd in Säuren

unlöslich wird. Der Rückstand wird mit einigen Tropfen konzentrierter warmer Salzsäure aufgenommen, mit Wasser verdünnt und das Aluminium durch geringen Ammoniaküberschuß gefällt. Wegen des Alkaligehaltes wiederholt man auch hier die Fällung wie beim Eisen.

Durch Säuren schwer zersetzbare Silikate, wie Garnierit und andere, werden durch Schmelzen mit der 3—4fachen Menge Kalium-Natriumkarbonat unter Zusatz von etwas Salpeter aufgeschlossen. Die Schmelze wird mit Wasser aufgeweicht, mit Salzsäure im Überschuß versetzt und zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne verdampft; die Masse mit Salzsäure und Wasser aufgenommen und in die Lösung nach dem Filtrieren Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Weiterbehandlung wie oben.

Nickelkupfersteine werden in Königswasser gelöst, die Lösung, wenn Blei vorhanden ist, mit Schwefelsäure, sonst mit Salzsäure eingedampft, mit Wasser aufgenommen und das Kupfer durch Natriumthiosulfat gefällt. Im Filtrat wird die schweflige Säure durch Kochen vertrieben, das Eisen oxydiert, die erkaltete Lösung mit Natronlauge neutralisiert, Natriumacetat zugesetzt, usw., wie oben.

Smalte wird mit Schwefelsäure und Flußsäure zersetzt, und zwar 1 g des sehr feinen Pulvers in einer Platinschale mit 5 ccm Schwefelsäure (1 : 1) unter Zusatz von 20 ccm Flußsäure, dann auf einem mäßig warmen Wasserbade 1 Stunde lang erwärmt, schließlich eingedampft und auf dem Finkenerturm bis zum Entweichen von Schwefelsäure erhitzt. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, das Bleisulfat filtriert, in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet, die Sulfide filtriert und ausgewaschen; im Filtrat hiervon nach dem Fortkochen des Schwefelwasserstoffs das Eisen oxydiert und weiter wie oben beschrieben behandelt.

Analyse von Handelsnickel.

Dieses kann enthalten Kobalt, Zinn, Kupfer, Mangan, Eisen, Magnesium, Schwefel, Kohlenstoff, Silicium und Arsen. Man löst 5 g Späne in 40 ccm Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) in einer Platinschale, setzt dann 100 ccm Wasser dazu, kocht 5 Minuten lang und filtriert die ausgeschiedene Zinnsäure. Das Filter verascht man in einem Platintiegel und wägt. Zur Verflüchtigung etwa beigemischter Kieselsäure versetzt man die Zinnsäure mit wenig Schwefelsäure und etwas Flußsäure, dampft ab, verjagt die Schwefelsäure auf dem Finkenerturm, glüht und wägt die reine Zinnsäure. Das Filtrat von der Zinnsäure dampft man mit Schwefelsäure ein, erhitzt auf dem Finkenerturm bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen, nimmt den erkalteten Rückstand mit Wasser auf und filtriert die ausgeschiedene Kieselsäure. Im Filtrat bestimmt man das Kupfer elektrolytisch. Die entkupferte Flüssigkeit verdünnt man in einem Meßkolben mit Wasser zu 500 ccm. Hiervon entnimmt man zur elektrolytischen

Fällung von Nickel und Kobalt 100 ccm und trennt beide Metalle mit Nitroso-β-Naphthol. In der von Nickel und Kobalt befreiten Lösung fällt man das Magnesium durch Zusatz von Natriumphosphat. Die übriggebliebenen 400 ccm gießt man zur Bestimmung von Eisen und Mangan in ein entsprechend großes Becherglas, verdünnt mit 1—2 Liter Wasser, setzt einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd hinzu, übersättigt stark mit Ammoniak und erhitzt im kochenden Wasserbad. Nach einigen Stunden hebert man die geklärte Flüssigkeit ab, filtriert den Niederschlag von Eisen und Mangan und wäscht mit heißem Wasser aus; löst den Niederschlag in heißer Salzsäure und fällt wieder mit Ammoniak, filtriert, wäscht aus, trocknet das Filter, verascht in einem gewogenen Porzellantiegel, glüht stark bei reichlichem Luftzutritt und wägt das Gemenge von Fe_2O_3 und Mn_3O_4. Die Oxyde löst man in Salzsäure, spült die Lösung in eine Porzellanschale, dampft auf dem Wasserbade bis beinahe zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, erwärmt auf 70°, setzt 1—3 g Jodkalium hinzu, rührt um und kühlt ab. Das ausgeschiedene Jod titriert man unter Zusatz von Stärkelösung mit Natriumthiosulfat. Das hierbei ermittelte Eisen wird auf Oxyd umgerechnet und von dem Gewicht des $Fe_2O_3 + Mn_3O_4$ in Abzug gebracht. $Fe_2Cl_6 + 2\,KJ = 2\,FeCl_2 + 2\,KCl + 2\,J$, d. h. 1 Teil Jod = 0,44094 Teile Eisen.

Zur Schwefelbestimmung löst man 10 g Metall in Salpetersäure, dampft die Lösung ein und wiederholt dieses zweimal mit je 100 ccm Salzsäure; nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf, filtriert und fällt im Filtrat, das auf 300 ccm verdünnt wird, die Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Kohlenstoffbestimmung. 3 g sehr feine Späne werden mit einer konzentrierten Lösung von Kupferammoniumchlorid (150 g) auf einem heißem Wasserbad so lange erwärmt, bis das Nickel vollständig gelöst ist. Der Rückstand wird über Asbest filtriert, ausgewaschen, Filter und Rückstand auf ein Porzellanschiff gebracht, getrocknet und der Kohlenstoff im Verbrennungsrohr im Sauerstoffstrom verbrannt. Die Kohlensäure wird im Kaliapparat aufgefangen und gewogen.

Arsenbestimmung. 20 g Späne werden in einer Porzellanschale in Salpetersäure gelöst, die Lösung nach Zusatz von 50 ccm Schwefelsäure (1 : 1) auf dem Wasserbade eingedampft und der Überschuß von Schwefelsäure auf dem Finkenerturm oder auf einem Sandbade vollständig abgeraucht. Die trockene Salzmasse bringt man in einen Kolben, spült die Schale mit Salzsäure nach, bringt in den Kolben rauchende Salzsäure und Eisenchlorür und verfährt genau so, wie bei Arsen (S. 170) angegeben ist.

Spezielle trockene Kobaltproben.

Dieselben bezwecken die Ermittelung der blaufärbenden Kraft und der Schönheit der Farben, welche beim Zusammenschmelzen

kobaltoxydulhaltiger Erze und Produkte mit verschiedenen Mengen Kaliumsilikat entstehen.

Probe auf Blaufarbenglas (Smalteprobe). Kobaltoxydul, entweder als solches in den Erzen enthalten (Erdkobalt, Kobaltblüte) oder durch Rösten geschwefelter und arsenizierter Erze (Speiskobalt, Glanzkobalt usw.) erzeugt, färbt geschmolzenes Kaliumsilikat blau (Smalteglas, wahrscheinlich $CoO \cdot 3SiO_2 + K_2O \cdot 3SiO_2$), und zwar unter gleichen Umständen um so intensiver, je reicher das Erz an Kobaltoxydul. Die Schönheit der Farbe hängt von der Anwesenheit fremder Metalloxyde ab, welche sich im Kaliumsilikat ebenfalls lösen und den blauen Farbenton störend beeinflussen.

Nickeloxydul, am schädlichsten, erzeugt einen sehr ungern gesehenen Stich ins Rötliche oder Violette; Eisenoxydul färbt in geringen Mengen grünlich, Eisenoxyd nur wenig, desgleichen Wismutoxyd, Bleioxyd und Manganoxydul; Manganoxyd violett; Kupferoxyd grün; Kupferoxydul rot; Mangan- und Eisenoxydul zusammen heben ihre färbende Kraft auf.

Beim Rösten arsenizierter und geschwefelter Kobalterze oxydieren sich die einzelnen Metalle größtenteils nacheinander, am frühesten Kobalt, so daß es darauf ankommt, die Röstung der Erze so zu leiten, daß sich nur Kobaltoxydul erzeugt, welches beim Schmelzen mit Kieselsäure und Pottasche schöngefärbte Smalte gibt, die fremden Metalle aber sich nicht oxydieren, sondern an Arsen oder Schwefel gebunden bleiben und Kobaltspeise geben.

Da beim Rösten der genannten Arsen- und Schwefelmetalle zuerst Kobalt, dann ein Teil Eisen und Wismut sich früher oxydiert als Kupfer und Nickel, so darf man Kupfer und Nickel enthaltende Erze nicht zu stark, am allerwenigsten totrösten, während dieses mit ganz reinen oder nur eisenhaltigen Erzen geschehen kann, indem letzterenfalls dann wenig färbendes Eisenoxyd entsteht. Bei zu schwacher Röstung unreiner Erze erzeugt sich zwar eine schöne Smalte, aber es geht viel Kobalt in der Speise verloren.

Die Smalteproben bezwecken nun entweder die Ermittelung der färbenden Kraft eines Farbegutes (Probe auf Intensität der Farbe) oder den Röstgrad zu erfahren, welcher dem Erze behufs Erzielung eines reinen Farbentones gegeben werden muß (Probe auf den Farbenton), oder wieviel von einem bereits bekannten Probiergute zu nehmen ist, um eine bestimmte Farbennuance zu erzielen.

Mehrmaliges Abwägen je nach der Reichhaltigkeit des Erzes von 1—5 g Erz, Abrösten der einzelnen Posten verschieden lange (z. B. die erste 1/4 Stunde, die folgenden immer 10—15 Minuten länger), während eine Probe ungeröstet bleibt; Teilung jeder Probe in zwei gleiche Gewichtsteile, von denen der eine mit Flüssen auf den Farbenton, der andere damit auf die Intensität der Farbe geprüft wird.

Probe auf den Farbenton. Mengen jeder Probe mit dem dreifachen Gewichte eisen- und manganfreien Quarzes und so viel gereinigter Pottasche, als die Hälfte des Gewichtes von Erz und Quarz beträgt, Schmelzen des Gemenges entweder in besonderen flachen Scherben von feuerfestem weißem Ton (Smaltescherben) oder z. B. in kleinen Oberharzer Bleischerben in der so stark als möglich geheizten Muffel bis zur Entstehung eines vollständig homogenen Glases (4 Stunden und länger), Auszwicken einer Probe aus der flüssigen Masse mit einer Zange, Abkühlen in Wasser, Zerstoßen der getrockneten Masse in einem blanken Stahlmörser, um eckige Körner zu erhalten (zerriebene Smalte erscheint leicht schmutzig), Sieben auf weißes Papier und Beurteilung ohne Rücksicht auf Intensität, bei welchem Röstgrade der schönste Farbenton erfolgt ist.

Probe auf Intensität. Schmelzen des Probiergutes mit verschiedenen Mengen Quarz (z. B. dem 1—10fachen) und der Hälfte von beiden Pottasche auf homogenes Kobaltglas in vorheriger Weise, und zwar Anwendung bei 1—2sandigen Proben gewöhnlich von 2,5 g, bei mehrsandigen von 1,25 g Probiergut, damit der Tiegel nicht zu voll wird; zu viel Sand erschwert das Schmelzen, zu viel Kali gibt schmierige Farben. Nehmen einer Zwickprobe, Trocknen, Zerstoßen, Sieben oder Schlämmen derselben und Vergleichung der Farbe (das Aufsmusterlegen) mit einem vorliegenden Muster dem Korne und der Farbe nach, indem man etwas von dem Muster auf einem Brette mit einem Messer ebenstreicht, eine erbsengroße Partie der zu vergleichenden Probe darauftut und dieselbe ins Grundmuster eindrückt, wo dann ein geübtes Auge in einem hellen, nicht direkt von der Sonne beschienenen Zimmer im reflektierten Lichte erkennt, ob die Probe mit dem Muster an Farbe, Ton und Korn übereinstimmt oder nicht. Ist dieses der Fall, so macht man noch dadurch einen bestätigenden Versuch, daß man in die Probe von dem Grundmuster etwas eindrückt, wo dann dasselbe Verhalten eintreten muß, indem man das Korn in beiden Fällen mit der Lupe untersucht.

Da feuchte Smalte dunkler erscheint als trockene, so müssen Muster und Probe vor Anstellung der Untersuchung 6—8 Stunden an einem etwas feuchten Orte offen nebeneinanderstehen. Es nimmt auch die Intensität der Farbe mit dem Gröberwerden des Glases zu, und gehören deshalb ein sehr geübtes Auge und eine erfahrene Hand dazu, der Zwickprobe durch obige Zubereitung gleiche Korngröße mit dem vorliegenden Muster zu geben. Fällt die Probe gegen das Muster zu licht aus, so muß sie mit einer größeren Erzmenge wiederholt werden, und umgekehrt. Trifft man das Farbenmuster nicht ganz genau, so hilft man sich bei der Fabrikation mit Versetzen des Produktes mit helleren oder dunkleren Smaltesorten gleicher Korngröße. Ein Erz ist um so wertvoller, je mehr Sand es zur Hervorbringung einer gewissen Farbenintensität bedarf.

Zink.

Erze. Zinkblende, Zn S mit 67 % Zn, fast immer durch Eisen verunreinigt und bis zu 18 % Kadmium enthaltend. Häufig verwachsen mit Pyrit, Kupferkies, Bleiglanz, Arsen und Antimonerzen. Zinkspat, $ZnCO_3$ mit 52 % Zn, enthält oft Eisen, Mangan, Kadmium, Kalk, Magnesia und Kupfer. Kieselgalmei, $Zn_2SiO_4 + H_2O$ mit 53,7 % Zn, Willemit, Zn_2SiO_4 mit 58,1 % Zn. Rotzinkerz, ZnO mit 80,24 % Zn, enthält bis zu 12 % Mangan als Oxyd. Franklinit $3(FeZn)O + (FeMn)_2O_3$ mit 21 % Zn.

Trockene Proben. Dieselben sind nicht hinreichend genau und werden deshalb nur selten ausgeführt. Sie geben aber Aufschluß über die Qualität des aus dem Erze zu erwartenden Zinks.

Destillationsprobe: Erhitzen eines Gemenges von 400 bis 500 g zerkleinerten Probiergutes mit 80—100 % Kohlenpulver und bei Kieselgalmei mit noch 80—100 g Pottasche oder kalzinierter Soda in einer feuerfesten Retorte in einem gut ziehenden Windofen, wobei der Retortenhals etwa 10 cm hervorragt, in welchem eine etwa 30 cm lange, von außen durch feuchte Lappen zu kühlende Glas- oder Porzellanröhre befestigt wird, an deren Ende brennende Gase und Dämpfe entweichen, während sich das überdestillierende Zink im Gemenge mit Oxyd meist im Retortenhalse, weniger in der Porzellanröhre ansetzt; beim Nachlassen der Flamme öfters Aufstockeln der Röhre und des Retortenhalses mit einem Eisendraht. Nach mehrstündiger Weißglut und nach völligem Aufhören der Flamme Herausnehmen der Retorte, Erkaltenlassen, Herauskratzen des metallischen Zinks aus dem Retortenhalse und der Röhre, Schmelzen desselben in einem Tiegel mit schwarzem Fluß und Kochsalzdecke, Ausgießen zu einem Barren, Sammeln aller noch Zink oder Zinkoxyd enthaltenden Teile, Lösen derselben, wenn erforderlich, von dem Retortenscherben in einer Porzellanschale in Salpetersäure, Filtrieren, Abdampfen zur Trockne, Glühen des Rückstandes, Berechnen des Zinkgehaltes aus dem entstandenen Zinkoxyd mit 80,35 % Zink und Zurechnen desselben zu dem metallischen Zink.

Nasse Proben. Für die Hüttenpraxis kommen in erster Linie die titrimetrischen Bestimmungsmethoden in Betracht und von diesen fast nur zwei. In England und in Nordamerika bestimmt man das Zink nach der Methode von Galetti durch Titration mit Ferrocyankalium, in den übrigen Ländern nach der Methode von Schaffner, durch Titration mit Schwefelnatrium in ammoniakalischer Lösung. Von den gewichtsanalytischen Methoden benutzt man in besonderen Fällen, bei Schiedsanalysen, diejenige von Schneider und Finkener. Die elektrolytischen Methoden kommen fast gar nicht zur Anwendung, da die wenigsten Werkslaboratorien genügend große elektrolytische Anlagen besitzen.

Methode von Schaffner. Man titriert das Zink in ammonia-

kalischer Lösung mit einer Lösung von Schwefelnatrium. Den Endpunkt erkennt man daran, daß ein aus der Lösung genommener Tropfen auf Polkapapier (ein mit Bleikarbonat überzogenes Glanzpapier) einen dunklen Fleck bewirkt. Störend wirken Eisen, Kupfer, Blei, Kadmium, Mangan, Nickel und Kobalt. Diese Metalle müssen vorher beseitigt werden.

Schaffnersche Methode. Nach Haßreidter und Prost löst man 2,5 g fein gepulverte und bei 100° getrocknete Blende in einem etwa 250 ccm fassenden Erlenmeyerkolben anfangs in der Kälte in 12 ccm rauchender Salpetersäure, erwärmt dann gelinde, bis die roten Dämpfe verschwunden sind, setzt dann 20—25 ccm Salzsäure zu und dampft zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man mit 5 ccm Salzsäure und wenig Wasser auf, erwärmt, fügt 50—60 ccm Wasser hinzu und erwärmt auf 60—70°, bis auf die Gangart und etwas ausgeschiedenen Schwefel alles gelöst ist. In die unfiltrierte Lösung leitet man Schwefelwasserstoff ein und gibt unter Umschwenken nach und nach 50—100 ccm kaltes Wasser hinzu. Nachdem Blei, Kupfer und Kadmium gefällt sind, filtriert man und wäscht mit ungefähr 100 ccm Schwefelwasserstoffwasser, dem man 5 ccm Salzsäure zugesetzt hat, aus, bis im ablaufenden Waschwasser mit Schwefelammonium kein Zink nachzuweisen ist. Im Filtrat vertreibt man durch Kochen den Schwefelwasserstoff und oxydiert das Eisen durch Zusatz von 5 ccm Salpetersäure und 10 ccm Salzsäure. Nach dem Erkalten gießt man die Lösung in einen 500 ccm Meßkolben, setzt 100 ccm Ammoniak (0,9 spez. Gew.) und 10 ccm kaltgesättigte Lösung von kohlensaurem Ammon dazu. Nach dem Abkühlen verdünnt man bis zur Marke und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter. Von diesem Filtrat entnimmt man 100 ccm, bringt sie in ein sogenanntes Batterieglas, verdünnt mit 200 ccm Wasser und titriert mit Schwefelnatriumlösung, wie nachher bei der Titerstellung beschrieben ist.

Nissenson und Pohl behandeln 0,5 g Erz, wenn dieses mehr als 30% Zink enthält, sonst 1 g in einem Kolben mit 7 ccm konzentrierter Salzsäure und kochen, bis der Schwefelwasserstoff verjagt ist, setzen dann 10 ccm eines Schwefelsäure-Salpetersäuregemisches (7 : 3) hinzu und dampfen ein, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen. Der Rückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen, und durch Kochen mit Natriumthiosulfat Kupfer, Arsen usw. gefällt. Bei Gegenwart von Kadmium muß die Fällung mit Schwefelwasserstoff vorgenommen werden, da dieses mit Natriumthiosulfat in Lösung bleiben würde. Die Sulfide werden filtriert und ausgewaschen. Im Filtrat wird nach dem Fortkochen des Schwefelwasserstoffes das Eisen durch Bromwasser oxydiert und darauf so lange gekocht, bis die braunrote Farbe des Broms verschwunden ist. Durch Zusatz von 20 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,925) fällt man Eisen und Mangan und filtriert in ein Batterieglas. Den Niederschlag löst man mit ungefähr 10 ccm heißer Salzsäure auf dem Filter in den Fällungskolben, versetzt die Lösung mit ungefähr

15 ccm Ammoniak, kocht auf, filtriert und wäscht aus. Das Filtrat verdünnt man im Batterieglas auf 500 ccm. Nach zwölfstündigem Stehen im offenen Glase, wobei die Hauptmenge des überflüssigen Ammoniaks entweicht, titriert man mit Schwefelnatriumlösung.

Titerstellung der Schwefelnatriumlösung. Nach Haßreidter und Prost löst man eine dem Zinkgehalt des Erzes ungefähr entsprechende Menge chemisch reines Zink in 5 ccm Salpetersäure unter Zusatz von 20 ccm Salzsäure, verdünnt mit 250 ccm Wasser, setzt 100 ccm Ammoniak und 10 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Natriumkarbonat hinzu. Nach dem Erkalten bringt man die Lösung in einen 500 ccm-Meßkolben und verdünnt bis zur Marke. Von dieser Lösung entnimmt man 100 ccm, bringt sie in ein Batterieglas, verdünnt mit 200 ccm Wasser und titriert mit Schwefelnatriumlösung, die man durch Verdünnen einer kaltgesättigten Schwefelnatriumlösung mit dem 10—20fachen Volumen Wasser bereitet hat, bis ein aus der Lösung genommener Tropfen, auf einen Streifen Polkapapier gebracht, nach 15—20 Sekunden eine schwache aber deutliche Bräunung hervorbringt. Aus dem Verbrauch der Schwefelnatriumlösung und der eingewogenen Zinkmenge berechnet man den Titer. Beim Titrieren der Erzlösung hat man darauf zu achten, daß die Färbung auf dem Polkapapier mit der der Titerstellung genau übereinstimmt. Nissenson und Pohl lösen in Batteriegläsern zweimal je 0,2—0,25 g chemisch reines Zink in 12 ccm Salzsäure und 3 ccm Salpetersäure auf, verdünnen, setzen 20 ccm Ammoniak hinzu, verdünnen auf 500 ccm und lassen die Lösungen 12 Stunden unbedeckt stehen. Von diesen Lösungen wird die eine am Anfang und die andere am Ende einer Reihe von Analysen titriert. Die Tropfen läßt man 20 Sekunden auf das Polkapapier einwirken und nimmt den ersten Tropfen durch einen zweiten, den man darauf fallen und abfließen läßt, fort. Die Schwefelnatriumlösung wird durch Auflösen von 40 g Salz in 1 l Wasser und Zusatz einer Messerspitze Natriumbikarbonat bereitet

Methode von Galetti. Das Zink wird in saurer Lösung durch Ferrocyankalium als $K_2Zn_3Fe_2Cy_{12}$ gefällt. Als Indikator dient Urannitrat oder Ammoniummolybdat. Zu beachten ist, daß die Resultate zu niedrig ausfallen, wenn die Verdünnung der Erzlösung zu groß ist, und wenn zu schnell und in kalter Lösung titriert wird. Zu hoch fallen die Resultate aus, wenn organische Substanzen vorhanden sind, und wenn eine Oxydation des Ferrocyankaliums durch Brom oder Salpetersäure eintreten kann. Das Erz behandelt man genau wie bei der Schaffnerschen Methode, macht dann die Lösung durch Zusatz von Salzsäure sauer und titriert heiß, bis ein herausgenommener Tropfen auf einer Porzellanplatte den Endpunkt der Reaktion anzeigt. Die Ferrocyankaliumlösung bereitet man sich durch Auflösen von 26 g reinem Salz in 1 l Wasser.

W. H. Seamann hat die verschiedenen widersprechenden Angaben über die Ferrocyankaliummethode untersucht und gefunden,

daß ein großer Überschuß von Salzsäure den Verbrauch von Ferrocyankalium steigert; zulässig sind noch 10 ccm Überschuß auf 150 ccm Lösung. Ebenso vergrößern unzersetztes Chlorat oder Brom den Verbrauch von Ferrocyankalium. Ammoniumchlorid schadet nicht. Eisen, Kupfer, Blei, Kadmium und Mangan beeinträchtigen das Resultat, aber nicht Aluminium. Er empfiehlt folgende Art der Ausführung: 5 g Erz werden mit 7 ccm Salpetersäure und 7 ccm Salzsäure 15 Minuten lang bis auf etwa 60° erhitzt, dann 7 g Chlorammonium zugesetzt, und die Lösung zur Trockne eingedampft. Der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit 5 ccm Ammoniak versetzt, 15 ccm Bromwasser zugesetzt und 3 Minuten lang gekocht. Dann filtriert und dreimal heiß mit Ammoniak und Ammoniumchlorid ausgewaschen. Nun säuert man an und fällt aus der siedend heißen Lösung Kupfer, Blei und Kadmium durch Aluminiumblechstreifen, nimmt das Aluminium heraus und titriert heiß, ohne zu filtrieren, nachdem man zu der 150—200 ccm betragenden Flüssigkeitsmenge 5 ccm starke Salzsäure zugesetzt hat. Zur Titerstellung verfährt man genau so und wägt dazu 0,05, 0,1, 0,15 und 0,2 g Zinkoxyd ein und benutzt die Menge Zinkoxyd, die der Zinkmenge des Erzes am nächsten kommt. Mangan entfernt man vorher durch Fällung mit Wasserstoffsuperoxyd.

Nach H. Watson oxydiert man die in Salzsäure gelöste Substanz mit Salpetersäure, verdünnt auf etwa 100 ccm, setzt eine genügende Menge Kaliumtartrat hinzu, um das Eisen in Lösung zu halten, macht mit Ammoniak ganz schwach alkalisch, verdünnt auf 250 ccm und titriert mit eingestellter Ferrocyankaliumlösung, bis ein herausgenommener Tropfen mit starker Essigsäure eine Blaufärbung hervorruft. Die Ferrocyankaliumlösung bereitet man durch Auflösen von 46 g Salz in 1 l Wasser. Zur Titerstellung löst man 12,461 g Zinkoxyd in Salzsäure und verdünnt zu 1 l. 10 ccm dieser Lösung mit 5 g Kaliumtartrat versetzt, einige Tropfen Eisenchlorid, etwas Ammoniak zugegeben und auf 250 ccm verdünnt, sollen 10 ccm Ferrocyankaliumlösung verbrauchen.

Elektrolytische Methoden. Methode von Nissenson. Die Behandlung des Erzes geschieht wie bei der Schaffnerschen Methode, nur wird, um möglichst wenig Flüssigkeit zu bekommen, statt mit Bromwasser mit festem Persulfat oxydiert. Hat man zu viel Flüssigkeit, muß man auf 100 ccm eindampfen. Zur Fällung des Eisens und Mangans versetzt man die Lösung mit einer genügenden Menge Ammoniak, kocht auf, filtriert in eine Platinschale, wäscht zweimal aus, löst den Niederschlag vom Filter in den Fällungskolben, fällt wieder und filtriert zum zweiten Male. Zum Elektrolyten gibt man 5 g Weinsäure. Als Kathode dient ein Messingdrahtnetz von etwa 7 cm Durchmesser, das ungefähr 400 Maschen auf 1 qcm besitzt und etwas gewölbt ist. Die Stromzuführung geschieht durch einen Messingdraht von 1,5 mm Dicke, der mit dem Netz vernietet ist. Letzteres wird amalgamiert, indem man 1 Stunde lang Quecksilber mit 0,2 Ampère aus einer Queck-

silberlösung darauf abscheidet. In 1—1½ Stunde kann man aus der heißen Erzlösung bei 1,6 Ampère und 3,6 Volt bis zu 0,6 g Zink abscheiden. Freies Ammoniak darf nicht vorhanden sein. Bewegt man den Elektrolyten durch Rotation der Anode, so kann man nach Fischer und Boddaert 0,22 g Zink, das in Lösung mit 3 g Natriumazetat und wenig Essigsäure ist, bei 4 Ampère und 6,5—8,7 Volt in 15 Minuten abscheiden, wenn die Lösung auf 20° erwärmt wird.

Schwefelbestimmung. 0,5 g sehr fein gepulverte Blende übergießt man mit 20 ccm eines Gemisches von 3 Teilen konzentrierter Salpetersäure und 1 Teil Salzsäure, läßt über Nacht stehen, dampft bis beinahe zur Trockne ab, setzt einige Kubikzentimeter Salzsäure und 50 ccm Wasser zu, filtriert die heiße Lösung und fällt die Schwefelsäure im Filtrat durch Chlorbaryum. Enthält die Blende größere Mengen Eisen, verfährt man wie bei der Schwefelbestimmung im Pyrit (S. 193).

Gewichtsanalytische Methode[1]. 2 g fein gepulvertes und bei 100° getrocknetes Erz werden in einem hohen Kochbecher in 20 ccm starkem Königswasser gelöst und zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand mit wenig Salzsäure wieder eingedampft, mit 15 ccm Salzsäure aufgenommen und mit 200 ccm Wasser aufgekocht. Die unfiltrierte Lösung wird mit Ammoniak im Überschuß versetzt, wiederholt umgeschwenkt und 10 Minuten stehen gelassen, bis sich die Hydroxyde von Eisen, Aluminium und Blei abgesetzt haben. Enthält das Erz Mangan, setzt man vor dem Ammoniak einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd hinzu. Den Niederschlag filtriert man auf ein glattes Filter von etwa 15 cm Durchmesser, wäscht etwas aus und löst ihn mit Salzsäure in dem Fällungsglas wieder auf, verdünnt mit 200 ccm Wasser, setzt eventuell Wasserstoffsuperoxyd hinzu, fällt wieder mit Ammoniak, filtriert, löst usw. Diese Operation wiederholt man noch ein drittes Mal. Die Filtrate bringt man in einen 1 l-Meßkolben, füllt bis zur Marke auf und entnimmt hiervon 200 ccm (bei Erzen unter 15 % Zink nimmt man 400 ccm, unter 10 % 600 ccm, über 55 % nur 100—150 ccm), bringt sie in einen Erlenmeyerkolben, erwärmt mäßig und leitet 10 Minuten lang Schwefelwasserstoff in flottem Strome ein, dann säuert man mit Essigsäure an, erwärmt wieder gelinde, filtriert in einen gewogenen Gooch-Tiegel und wäscht nach vollsändigem Ablaufen der Flüssigkeit 7—8 mal mit Schwefelwasserstoffwasser aus. Der Tiegel wird dann von der Saugvorrichtung abgehoben, getrocknet, in den Niederschlag wenig Schwefelpulver gegeben, und dieser im Wasserstoffstrom geglüht. $ZnS \cdot 0{,}671 = Zn$.

Enthält das Erz wägbare Mengen Blei, Kupfer, Kadmium und Arsen, so dampft man die salzsaure Lösung zur Bleiabscheidung mit Schwefelsäure ein und erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe ent-

[1] Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 5. Aufl. S. 318.— Nissenson und Neumann, Ch. Ztg. 1895, S. 1624.

weichen. Nimmt mit Wasser auf, filtriert und fällt aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff Kupfer, Kadmium und Arsen, filtriert, verjagt den Schwefelwasserstoff durch Kochen, oxydiert das Eisen usw.

Untersuchung von Handelszink[1]).

Dasselbe enthält stets Kadmium, Blei und Eisen, ferner Kupfer, Arsen, Antimon, Zinn, Schwefel und Silizium.

Eine Durchschnittsprobe von 100 g wird in einem 2 l-Kolben mit 200 ccm Wasser übergossen und in der eben nötigen Menge Salpetersäure unter Erwärmen gelöst. Dann setzt man Ammoniak hinzu, bis alles Zinkhydroxyd wieder gelöst ist, verdünnt auf etwa 2 l und setzt so lange Schwefelammonium in kleinen Portionen hinzu, bis rein weißes Schwefelzink auszufallen beginnt. Erwärmt man nun die Flüssigkeit einige Zeit auf 80°, so fallen mit dem Zinksulfid die übrigen Metalle als Sulfide aus. Der Niederschlag wird filtriert, in heißer, verdünnter Salzsäure gelöst, wobei Kupfer und Silber ungelöst zurückbleiben. Diese werden in Salpetersäure gelöst, das Silber durch Salzsäure gefällt, und im Filtrat das Kupfer durch Schwefelwasserstoff. Die Salzsäurelösung wird zur Abscheidung des Bleies mit überschüssiger Schwefelsäure abgedampft. Der Rückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen, und das Bleisulfat nach Zusatz von Alkohol filtriert. Das Filtrat befreit man durch Erwärmen von Alkohol, setzt pro 100 ccm Flüssigkeit 10 ccm 25 %ige Salzsäure zu und fällt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Kadmium. Dieses wird filtriert, ausgewaschen, in heißer Salpetersäure gelöst, in einen gewogenen Porzellantiegel filtriert, mit überschüssiger Schwefelsäure eingedampft und nach dem Abrauchen der Schwefelsäure als Sulfat gewogen. Das Filtrat vom Kadmium kocht man bis zum Verjagen des Schwefelwasserstoffes, oxydiert das Eisen durch Bromwasser und fällt es mit Ammoniak. Nach dem Filtrieren löst man es in Salzsäure und wiederholt die Fällung.

Schwefel, Arsen und Antimon bestimmt man nach Günther, indem man 100 g in einen geräumigen Kolben einwägt, die Luft durch reinen Wasserstoff verdrängt und die Metallspäne in reiner verdünnter Schwefelsäure löst. Das entwickelte Gas leitet man zuerst in eine Waschflasche, die mit Cyankalium-Cyankadmiumlösung gefüllt ist, und dann in eine zweite, die Silbernitratlösung enthält. Nach dem Lösen des Metalles leitet man noch einige Zeit Wasserstoff durch den Lösungskolben hindurch. In der ersten Waschflasche scheidet sich aller Schwefel als CdS ab, das wie oben als $CdSO_4$ gewogen wird. In der zweiten Waschflasche hat sich Antimonsilber und metallisches Silber abgeschieden, während Arsen

[1]) Nach Nissenson und Pohl, Laboratoriumsbuch für den Metallhüttenchemiker. Verlag von Wilhelm Knapp. Halle a. S. — Verfahren von Mylius und Fromm, Ztschr. f. analyt. Ch. 1897, 37. — Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 5. Aufl. S. 321.



als arsenigsaures Silber in Lösung geblieben ist. Silber und Antimonsilber filtriert man, löst in Salpetersäure und Weinsäure, fällt das Silber durch Salzsäure als Chlorsilber und im Filtrat hiervon nach dem Verdünnen und Neutralisieren das Antimon durch Schwefelwasserstoff und wägt es als SbO_2. Aus folgenden Umsetzungsgleichungen

$$H_3Sb + 3\,AgNO_3 = Ag_3Sb + 3\,HNO_3,$$
$$2\,H_3As + 12\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 12\,Ag + 12\,HNO_3 + As_2O_3$$

ergibt sich das vorhandene Arsen, wenn man von dem aus dem gewogenen AgCl berechneten Gesamtsilber das an Antimon gebunden gewesene Silber in Abzug bringt und berücksichtigt, daß 12 Ag = 2 As entsprechen.

Will man nur Arsen bestimmen, so löst man 10 g Zink nach und nach in starker Salpetersäure, dampft mit Salzsäure wiederholt ab und destilliert das Arsen nach Zusatz von Eisenchlorür als Arsenchlorür ab (s. S. 193, Pyritanalyse).

Zur **Bestimmung des Zinnes** behandelt man eine größere Einwage mit einer zur vollständigen Lösung nicht hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure, wäscht den Rückstand mit Wasser, löst in Salpetersänre, verdünnt mit Wasser, kockt auf und filtriert die ausgeschiedene Zinnsäure.

Silizium bestimmt man durch Behandeln einer größeren Einwage mit reinem Ätznatron in einer Platinschale, Übersättigen mit Salzsäure, Eindampfen zur Trockne, Erhitzen des Rückstandes längere Zeit auf 150°, Aufnehmen mit Salzsäure und Wasser, Filtrieren und Auswaschen. Das Filter mit dem Rückstand verascht man im Platintiegel, setzt einige Tropfen Schwefelsäure (1 : 1) und Flußsäure hinzu, verdampft auf einem Wasserbade, raucht die Schwefelsäure auf dem Finkenerturm ab, glüht und wägt reine Kieselsäure. $SiO_2 \cdot 0{,}4702 = Si$.

Wertbestimmung des Zinkstaubs. Der genaue Gehalt an metallischem Zink (verlangt wird gewöhnlich ein Gehalt von 90 % Zink) kann nur durch eine vollständige Analyse festgestellt werden. Bei der technischen Untersuchung wird die reduzierende Wirkung des Zinks auf Chromsäure oder Ferrisalz bestimmt, wobei man die reduzierende Wirkung kleiner Mengen Eisen und Kadmium außer acht läßt. Die am meisten angewendete Methode ist die von Drewsen. Sie beruht auf der Reduktion von Chromsäure zu Chromoxyd durch die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Zinkstaub in Gegenwart einer bekannten Menge von Kaliumbichromat und Zurücktitrieren des Überschusses durch Ferrosulfatlösung.

Kaliumbichromatlösung: 40 g reines $K_2Cr_2O_7$ in 1 l Wasser gelöst.

Ferrosulfatlösung: 200 g reinen Eisenvitriol in verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) gelöst und zu 1 l verdünnt.

Man stellt zuerst das Verhältnis beider Lösungen zueinander fest,

indem man 20 ccm Ferrosulfatlösung mit einigen Kubikzentimetern Schwefelsäure und 50 ccm Wasser versetzt und aus einer Bürette so lange Kaliumbichromatlösung zutropfen läßt, bis das Eisen oxydiert ist. Dies erkennt man daran, daß ein Tropfen der Eisenlösung auf einer Porzellanplatte mit Ferricyankaliumlösung zusammengebracht keine blaue oder grünliche Färbung mehr gibt. Man macht zweckmäßig eine Vorprobe, indem man jedesmal 1 ccm Kaliumbichromatlösung zufließen läßt, dann mit Ferricyankaliumlösung prüft und so den ungefähren Verbrauch feststellt. Zur Ausführung wägt man 0,5 g Zinkstaub in ein Becherglas ein, setzt 50 ccm Bichromatlösung und 5 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) hinzu, rührt gut um, setzt nochmals 5 ccm verdünnte Schwefelsäure zu und läßt unter öfterem Umrühren $^1/_4$ Stunde lang stehen. Wenn alles bis auf einen kleinen erdigen Rest gelöst ist, setzt man 100 ccm Wasser, 10 ccm destillierte Schwefelsäure und 25 ccm Ferrosulfatlösung hinzu, rührt um und läßt aus einer Bürette je 1 ccm Ferrosulfatlösung so lange hinzufließen, bis ein Tropfen der Lösung mit Ferricyankaliumlösung eine blaue Färbung gibt. Darauf wird der Überschuß von Ferrosulfat mit Kaliumbichromat bis zum Verschwinden der blauen Färbung zurücktitriert. Von dem Gesamtverbrauch der Bichromatlösung zieht man die Anzahl Kubikzentimeter ab, die dem zugesetzten Ferrosulfat entsprechen, und multipliziert das in den übrigbleibenden Kubikzentimetern Bichromatlösung enthaltene Gewicht des $K_2Cr_2O_7$ mit 0,6662 und findet so das im Zinkstaub enthaltene metallische Zink. Die Umsetzungen vollziehen sich nach den Gleichungen

$$K_2Cr_2O_7 + 3\,Zn + 7\,H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3\,ZnSO_4 + K_2SO_4 + 7\,H_2O,$$
$$K_2Cr_2O_7 + 6\,FeSO_4 + 8\,H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3\,Fe_2(SO_4)_3 + 2\,KHSO_4 + 7\,H_2O.$$

Eine jodometrische Methode empfiehlt A. Fraenkel. In eine etwa 200 ccm fassende, gut schließende Stöpselflasche wird 1 g Zinkstaub eingewogen, 100 ccm Kaliumbichromatlösung (30 g $K_2Cr_2O_7$ in 1 l) und 10 ccm Schwefelsäure (1 : 3) hinzugefügt. Nach dem Verschließen der Flasche schüttelt man 5 Minuten lang gut um, setzt weitere 10 ccm Schwefelsäure zu und schüttelt noch 10—15 Minuten lang, wobei alles bis auf einen kleinen erdigen Rest gelöst sein muß. Den Inhalt der Flasche gießt man nun in einen 500 ccm-Meßkolben und füllt bis zur Marke auf. In 50 ccm hiervon wird der Chromsäureüberschuß bestimmt, zu welchem Zweck 10 ccm Jodkaliumlösung (1 : 10) und 5 ccm Schwefelsäure zugesetzt werden. Das ausgeschiedene Jod wird mit Natriumthiosulfat titriert.

Nach Wahl schüttelt man 0,5 g Zinkstaub so lange mit Wasser, bis alles benetzt ist, setzt 15 g reinen Eisenalaun hinzu und schüttelt wieder. Darauf fügt man 25 ccm Schwefelsäure hinzu, verdünnt, kühlt ab, verdünnt im Meßkolben zu 250 ccm und titriert in 50 ccm das Ferrosalz mit Kaliumpermanganat.

Kadmium.

Erze. Seltener als selbständiges Erz (Greenockit CdS mit 77,6 % Cd), als in Galmei und Zinkblende.

Die am meisten angewendete Bestimmungsmethode ist die, das Kadmium aus mäßig saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff zu fällen, das Schwefelkadmium in heißer, schwacher Salpetersäure zu lösen, die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel unter Zusatz von wenig Schwefelsäure einzudampfen, die Schwefelsäure auf dem Finkenerturm zu verjagen, den Rückstand schwach zu glühen und das $CdSO_4$ zu wägen. $CdSO_4$ enthält 53,91 % Cd.

Ist das ausgefällte Schwefelkadmium frei von Schwefel, so kann man es auch auf gewogenem Filter sammeln und nach dem Trocknen bei 100° als CdS wägen.

Untersuchung kadmiumhaltiger Zinkerze und Hüttenprodukte.

Erze, Zinkrauch und Flugstaub löst man in Salzsäure oder Königswasser, dampft nach dem Filtrieren die Lösung zur Abscheidung des Bleies mit Schwefelsäure ab, filtriert das Bleisulfat und fällt im Filtrat durch Schwefelwasserstoff zinkhaltiges Kadmiumsulfid, filtriert dieses, löst es nach dem Auswaschen in heißer Salzsäure, verjagt den Schwefelwasserstoff durch Kochen, gießt die Lösung in heiße Natronlauge und kocht. Das Kadmiumhydroxyd filtriert man, wäscht es anfangs mit 1 %iger Natronlauge, später mit reinem Wasser aus, löst es mit Salzsäure in einen gewogenen Porzellantiegel, dampft die Lösung unter Zusatz von wenig Schwefelsäure ein usw. wie oben angegeben. Von Zinkstaub löst man 20—40 g in Salzsäure, filtriert, verdünnt das Filtrat in einem Meßkolben zu 1 oder 2 l, entnimmt davon 50 oder 100 ccm, verdünnt zu 300—500 ccm und fällt durch Schwefelwasserstoff zinkhaltiges Kadmium. Den Niederschlag löst man in einer gemessenen Menge heißer 25 %iger Salzsäure (1,124 spez. Gew.), verdünnt mit Wasser, bis der Gehalt der Lösung an Salzsäure 10 % beträgt, und leitet Schwefelwasserstoff ein. Das zinkfreie Kadmiumsulfid filtriert man, löst es in Salzsäure und wägt es als $CdSO_4$ wie oben.

Von kadmiumhaltigem Zink löst man 100 g in einer zur Lösung nicht ausreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure, gießt die Lösung von dem Rückstand, der alles Kadmium enthält, ab, löst ihn in Salpetersäure, dampft die Lösung zur Abscheidung des Bleies mit Schwefelsäure ab, fällt aus dem Filtrat von Bleisulfat durch Schwefelwasserstoff zinkhaltiges Kadmium und Kupfer, filtriert, übergießt das Filter mit heißer Salzsäure, wobei Schwefelkupfer ungelöst bleibt und bestimmt werden kann. In der salzsauren Lösung bestimmt man das Kadmium auf obige Weise.

Elektrolytische Abscheidung. Diese Methode gibt sehr genaue Resultate. Die salpetersaure Kadmiumlösung neutralisiert man mit Kalilauge, setzt so lange Cyankaliumlösung hinzu, bis der an-

fangs entstehende Niederschlag wieder gelöst ist, und übersättigt mit Cyankaliumlösung. Darauf verdünnt man mit Wasser zu 150 ccm und elektrolysiert bei gewöhnlicher Temperatur mit 10,5 Ampère und 4,75 bis 5 Volt. Bei bewegten Elektrolyten kann man größere Stromstärken anwenden.

Zinn.

Erze. Zinnstein SnO_2 mit 78,7 % Sn, meist mit viel anderen metallischen Erzen und mit viel erdigen Bestandteilen vorkommend. Zinnkies Cu_2FeSnS_4 mit 24—31 % Sn und 24—30 % Cu.

Waschprobe für Zinnstein. Kommt in Anwendung zur Untersuchung von Bohrmehl in Gruben, um die Abbauwürdigkeit armer Zinnerze (Zinnzwitter) zu erforschen (Sachsen), oder in Aufbereitungswerkstätten zur Ermittelung der Menge des schmelzwürdigen Gutes, welches sich aus einem Haufwerke Erz erzielen läßt (Cornwall). Spez. Gew. des Zinnsteins = 6,8—7,0.

Sächsische Zinnprobe. Schlämmen einer dem Volumen nach genommenen Probe Bohrmehl auf dem Sichertroge.

Cornische Waschprobe. Nehmen von 50 kg Probiergut von verschiedenen Seiten eines Haufwerks, Zerkleinern, inniges Mengen, wieder Probenehmen, Sieben, Trocknen, Abmessen oder Wägen einer Probe (50—60 g), Versetzen auf einer eisernen Schaufel in rotierende, dann von oben nach unten gehende und von Stößen begleitete Bewegung zum Abschlämmen der nicht haltigen Teile, während das Haltige je nach dem spez. Gew. an verschiedenen Stellen der Schaufel angehäuft, davon weggenommen, nötigenfalls geröstet und wieder gewaschen wird. Erfordert viel Übung.

Nach Hofman können beim Verwaschen von 200—1000 g Zinnstein bei diesem Eisengranat, Arsen-, Schwefel- und Kupferkies, Wolfram, Tantalit, Columbit zurückbleiben; Kiese kann man nach dem Rösten mit Königswasser ausziehen, durch Salzsäure abgeschiedene Wolframsäure durch Ammoniak. Aufbereiteten Zinnstein nennt man Schwarzzinn.

Trockene Proben. Dieselben bezwecken die Reduktion des Zinnoxydes (Zinnsäure) und Verschlackung beigemengter Erden durch solvierende Zuschläge. Das Resultat wird hinsichtlich der Genauigkeit beeinträchtigt oder die Probe erschwert durch die leichte Verschlackbarkeit des Zinnoxydes durch Säuren und Basen, durch das schwierige Zusammenfließen der reduzierten Zinnteilchen zu einem Korne und die Anwesenheit von viel Erden und fremden Metallverbindungen, welche eine Verschlackung oder Verunreinigung des Zinnes begünstigen.

H. O. Hofman hat umfangreiche vergleichende Versuche mit den verschiedenen trockenen Proben angestellt und ist dabei zu

dem Resultat gekommen, daß die **Cyankaliumprobe** den Vorzug verdient. Die deutsche Probe, bei der das Erz vor dem Verschmelzen mit Cyankalium mit Holzkohlenpulver gemischt und geglüht wird, gibt nach Hofman sehr ungenaue Resultate. Verluste bis über 3,5 %. — Nach Peele besteht die Zubereitung armer Zinnerze in Bolivia in einem Rösten, Feinmahlen, Sieben durch ein 60maschiges Sieb, Waschen von 50—200 g in einer Goldpfanne, Trocknen, nochmals Feinmahlen, Behandeln mit einem Gemisch von 1/4 Salpeter- und 3/4 Salzsäure bei mäßiger Wärme, Eindampfen, Zusatz von Wasser, Absetzenlassen, wiederholte Behandlung des Rückstandes mit Säure, nochmaliges Verwaschen des Endrückstandes zur Entfernung von Kieselsäure und Schmelzen mit Cyankalium.

Die auf trockenem Wege erfolgenden Zinnkönige müssen auf nassem Wege auf einen Gehalt an Kupfer, Eisen usw. untersucht werden, meist hinreichend dadurch, daß man sie mit Salpetersäure von 1,3 spez. Gew. behandelt, den Rückstand mit Wasser digeriert, filtriert, trocknet, glüht und das Zinnoxyd (Zinnsäure) wägt. Nach Pufahl[1]) geht im Erz enthaltenes Gold vollständig in den Zinnkönig und bleibt beim Auflösen des ausgeplatteten Zinnes in Salzsäure als braunes Pulver zurück.

Föhr reinigt den Zinnstein durch Rösten, Auskochen mit Salzsäure, Filtrieren, wiederholtes Auskochen des Rückstandes mit Flußsäure und Glühen mit Fluorammonium, wo dann reiner Zinnstein zurückbleibt, welcher auf Zinn berechnet werden kann.

Cyankaliumprobe von Mitchell.

Reinigung des Erzes. 10 g fein gepulvertes Erz wird auf einem Röstscherben ausgebreitet, in der stark glühenden Muffel geröstet und nach dem Erkalten in einer Porzellanschale mit 30 ccm Königswasser 10 Minuten lang gekocht, wodurch der größte Teil des Eisens in Lösung geht und Wolframit zersetzt wird. Danach gießt man die eisenhaltige Lösung vorsichtig ab und kocht nochmals mit 30 ccm Salzsäure. Sollte noch viel Eisen in Lösung gegangen sein, gießt man die Säure ab und wiederholt das Auskochen mit Säure nochmals. Dann wäscht man mit Wasser und löst die Wolframsäure in erwärmtem Ammoniak, wäscht mit Wasser einige Male aus und trocknet das auf diese Weise gereinigte Erz.

Verschmelzen des Erzes mit Cyankalium. Auf den Boden eines 12—15 cm hohen hessischen oder Battersea-Tiegels (Größe F) bringt man 5 g grob zerstoßenes 98 %iges Cyankalium und stampft es mit einem Holzstempel ein, hierauf schüttet man das mit 20 g Cyankalium gemischte Erz und gibt noch 5 g Cyankalium als Decke darüber. Den Tiegel stellt man in einen stark geheizten Windofen und läßt ihn 10—15 Minuten darin. Die Temperatur muß so hoch gehalten werden, daß das Cyankalium dünnflüssig ist, ohne zu sieden. Den Tiegelinhalt gießt man dann in einen mit Rötel

[1]) Berg. u. Hüttenm. Ztg. 1886, 174.

oder Kreide ausgestrichenen, erwärmten, eisernen Einguß und spült nach dem Erkalten die Schlacke durch Wasser fort; der Zinnkönig und etwa zerstreute Kügelchen werden getrocknet und gewogen.

Nasse Proben.

10 g Erz werden zur Entfernung von Eisen, Wolfram usw. genau so behandelt wie bei der trockenen Probe. Den trockenen Rückstand schmilzt man in einem Nickel- oder Eisentiegel mit der 8fachen Menge Ätzkali ungefähr 1/2 Stunde lang, bis die Schmelze ruhig fließt. Nach dem Erkalten laugt man mit Wasser aus, übersättigt die Lösung stark mit Salzsäure und erwärmt, bis auf die Gangart alles in Lösung gegangen ist. Nach dem Filtrieren verdünnt man die Flüssigkeit in einem 1 l-Meßkolben bis zur Marke. Hiervon entnimmt man 100 ccm, bringt sie in einen mit Bunsenventil verschließbaren Kolben, setzt eine genügende Menge Ferrum reductum hinzu und erwärmt gelinde. Nachdem durch das Eisen, von dem immer ein Überschuß vorhanden sein muß, das Zink reduziert und Antimon und Kupfer gefällt worden ist, kühlt man die Lösung ab, filtriert durch ein mit Eisenpulver bestreutes Filter und wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser aus. Das in der Lösung enthaltene Zinnchlorür wird nach Zugabe von Jodkaliumlösung und Stärke mit einer auf Zinn gestellten Eisenchloridlösung titriert.

Analyse des Handelszinnes.

Die Verunreinigungen bestehen meistens aus Blei, Kupfer, Antimon, Eisen und Arsen.

10 g Späne löst man in möglichst wenig Salzsäure unter Zusatz von Kaliumchlorat bei gelinder Erwärmung auf. Das überschüssige Chlor entfernt man durch Kochen. Die Flüssigkeit muß nach der Lösung deutlich gelb gefärbt sein. Inzwischen löst man 30 g bleifreie Weinsäure in wenig warmem Wasser, übersättigt mit wenig Ammoniak und läßt erkalten. Unter Kühlen wird die Lösung von weinsaurem Ammon zu der Zinnlösung gegeben und außerdem so viel Ammoniak, daß ein kleiner Überschuß vorhanden ist. Zu dieser Lösung setzt man tropfenweise Schwefelwasserstoffwasser, erhitzt die Flüssigkeit auf 40°, läßt den Niederschlag zusammenballen, gibt zu der klaren Lösung wieder einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser usw., bis keine Fällung mehr eintritt. Die Schwefelmetalle (PbS, FeS, CuS) werden filtriert, mit stark verdünntem, schwach schwefelsäurehaltigen Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen und in heißer Salpetersäure gelöst. Die Lösung dampft man in einer Porzellanschale mit einem kleinen Überschuß von Schwefelsäure ab, erhitzt auf dem Finkenerturm, bis Schwefelsäuredämpfe fortzurauchen beginnen, läßt erkalten, nimmt mit Wasser auf und filtriert das meistens durch etwas Zinn verunreinigte Bleisulfat. Das Bleisulfat wird in Ammoniumazetat gelöst, das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt und als Bleisulfat gewogen.

Aus dem Filtrat vom unreinen Bleisulfat fällt man das Kupfer mit Schwefelwasserstoff und im Filtrat hiervon nach Verjagen des Schwefelwasserstoffes und Oxydieren mit Bromwasser das Eisen mit Ammoniak.

Zur Bestimmung des Arsens löst man 10 g des zerkleinerten Metalles in 50 ccm Salzsäure unter Zusatz von Kaliumchlorat, kühlt die Lösung nach dem Fortkochen des Chlors ab, setzt $^1/_8$ des Volumens rauchende Salzsäure hinzu und leitet längere Zeit Schwefelwasserstoff ein. Das As_2O_5 wird durch ein Asbestfilter filtriert, zuerst mit Salzsäure und dann mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen und in Ammoniak gelöst. Die Lösung dampft man in einer Porzellanschale ab, löst den Rückstand in starker Salpetersäure und fällt die Arsensäure durch Magnesiamischung als Ammonium-Magnesium-Arsenat, das nach dem Glühen als Pyroarsenat gewogen wird.

Für die Antimonbestimmung löst man 10 g wie bei der Arsenbestimmung und fällt aus der etwas verdünnten Lösung Antimon und Kupfer durch metallisches Eisen, filtriert durch ein mit etwas Eisen bestreutes Filter und wäscht mit ausgekochtem, schwach salzsäurehaltigen Wasser aus. Die auf dem Filter befindlichen Metalle löst man in Salzsäure, fällt mit Schwefelwasserstoff, löst das Antimonsulfid in einer kaltgesättigten Natriumsulfidlösung, verdünnt etwas, erwärmt auf 60—80° und elektrolysiert mit 1,5 Ampère. Als Kathode dient eine mattierte Platinschale.

Von Zinnkrätzen und Zinnasche mengt man 500 g mit 100 g Weinstein, 400 g Soda und 60 g Kreide, bringt dieses Gemenge in einen hessischen Tiegel, gibt eine Decke von Soda und 100 g Borax, stellt den Tiegel in einen gut ziehenden Windofen und schmilzt die Beschickung in $^1/_2$ Stunde dünnflüssig ein. Dann nimmt man den Tiegel aus dem Ofen, setzt ihn in ein passendes Gestell und kühlt ihn 20 Minuten lang durch einen Luftstrom so weit ab, daß man ihn zur vollständigen Abkühlung in kaltes Wasser stellen kann. Man zerschlägt den Tiegel, reinigt den Metallkönig von anhaftender Schlacke und wägt ihn. Den König bohrt man an mehreren Stellen an und löst 1 g von den Bohrspänen in einer Platinschale, die durch Eintauchen in Wasser gekühlt ist, in 10 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 und setzt die Schale nach $^1/_2$ Stunde auf ein kochendes Wasserbad. Nach dem Verschwinden der nitrosen Dämpfe gibt man 100 ccm kochendes Wasser hinzu, kocht 5 Minuten lang und filtriert die ausgeschiedene Zinnsäure, wäscht sie mit heißem Wasser aus, trocknet das Filter, verascht in einem Porzellantiegel, glüht 10 Minuten lang stark und wägt die Zinnsäure. $SnO_2 \cdot 0{,}7881 = Sn$. Im Filtrat fällt man nach Eindampfen mit Schwefelsäure das Kupfer elektrolytisch und in der entkupferten Lösung nach Zusatz einiger Tropfen Wasserstoffsuperoxyd das Eisen durch Ammoniak. Ist Blei vorhanden, so findet man dies nach dem Eindampfen mit Schwefelsäure vor der Kupferelektrolyse.

Zinnschlacken behandelt man als feines Pulver in einer Platinschale mit gleichen Teilen Flußsäure und Salzsäure unter gelindem Erwärmen. Die Lösung erfolgt sehr schnell. Die Flüssigkeit verdünnt man auf ein bestimmtes Volumen und leitet in die eine Hälfte Schwefelwasserstoff ein. Die Sulfide werden filtriert, Zinn und Antimon durch Schwefelnatriumlösung ausgezogen, aus der Lösung wieder gefällt, filtriert, geglüht und als Oxyde gewogen. Die zweite Hälfte übersättigt man mit Ammoniak, löst den Niederschlag durch reichlichen Zusatz von Oxalsäure und leitet in der Siedehitze Schwefelwasserstoff ein. Es scheidet sich nur Antimonsulfid aus, das man filtriert, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser wäscht, in wenig Schwefelammonium löst, in einen gewogenen Porzellantiegel filtriert, zur Trockne dampft, mit rauchender Salpetersäure oxydiert, eindampft, glüht und als Tetroxyd wägt. Aus der Differenz ergibt sich das Zinn.

W. Witter schmilzt 1 g des sehr feinen Pulvers mit 5 g Ätznatron im Nickeltiegel, löst die Schmelze in Wasser, säuert mit Salzsäure an, fällt das Zinn durch Schwefelwasserstoff, filtriert, wäscht aus, löst das Schwefelzinn in Schwefelammonium und wägt schließlich die erhaltene Zinnsäure.

Wismut.

Erze. Gediegen Wismut, Wismutglanz Bi_2S_3 mit 81,25 % Bi, Kupferwismutglanz $CuBiS_2$ mit 62 % Bi und 18,9 % Cu, Wismutocker Bi_2O_3 mit 89,6 % Bi, Tellurwismut Bi_2Te_3 mit 51,94 % Bi.

Trockene Proben. Dieselben werden nicht mehr angewendet, da sie wegen der großen Flüchtigkeit des Wismuts sehr ungenau sind und stets ein unreines Metall liefern, da Blei, Kupfer, Antimon, Arsen, Eisen usw. teilweise, einzelne sogar vollständig ins Wismut gehen und auf nassem Wege daraus entfernt werden müssen.

Nasse Proben für Erze und Hüttenprodukte [1]).

Methode von Fresenius.

Man wägt 2—5 g sehr fein gepulvertes und bei 100° getrocknetes Erz in einen Kolben ein, übergießt mit 30—75 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3 unter Zusatz von 2—5 g Weinsäure und erhitzt den schräg gelegten Kolben auf einem Sandbad. Nach dem Lösen und Verdünnen filtriert man, verdünnt das Filtrat auf 100 oder 250 ccm und sättigt es in der Kälte mit Schwefelwasserstoff. Den Niederschlag filtriert man, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus und kocht ihn mit Schwefelnatriumlösung. Der Rückstand wird filtriert, ausgewaschen, in erwärmter Salpetersäure gelöst und die Lösung filtriert. Zum salpetersauren Filtrat, das Wismut, Blei, Kupfer und Silber enthält, setzt man

---

1) Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 5. Aufl. 2. Bd. S. 273.



Natriumkarbonat, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, setzt dann einige Gramm Cyankalium hinzu, erwärmt 1 Stunde lang gelinde und filtriert Wismut und Bleikarbonat ab. Schwefelkupfer und Schwefelsilber gehen hierbei in Lösung. Die Karbonate von Wismut und Blei löst man in heißer, verdünnter Salpetersäure, setzt reichlich Schwefelsäure hinzu (4 ccm auf 1 g Einwage), dampft in einer Porzellanschale ab, nimmt mit wenig Wasser auf, filtriert das wismutfreie Bleisulfat ab und wäscht mit 10 %iger Schwefelsäure aus. Das Filtrat vom Bleisulfat übersättigt man schwach mit Ammoniak, erwärmt gelinde, filtriert das Wismuthydroxyd, wäscht etwas aus, löst es zur Entfernung eingeschlossener Schwefelsäure in wenig Salpetersäure, fällt wieder, indem man die Lösung mit Ammoniak schwach übersättigt, filtriert, trocknet, glüht und wägt als Bi_2O_3, das 89,68 % Bi enthält.

Methode von Heintorf für wismuthaltige Bleihüttenprodukte und Blicksilber.

Frischglätte. 250—500 g Substanz werden mit dem doppelten Gewicht Fluß, bestehend aus einer Mischung von 85 Teilen Pottasche und 15 Teilen Mehl, gemengt, in mehrere (20—40) Battersea-Tontiegel geschüttet und mit verknistertem Kochsalz überdeckt. Die Tiegel stellt man in einen Muffelofen und schmilzt bis zum ruhigen Fließen. Darauf nimmt man die Tiegel heraus und zerschlägt sie nach dem Erkalten. Die Bleikönige konzentriert man durch fortgesetztes Verschlacken auf Ansiedescherben (s. Silber., Ansiedeprobe) bis zu $^2/_5$ des Gewichts der Einwage. Hierbei finden keine nachweisbaren Wismutverluste statt. Das so an Wismut angereicherte Blei wird ausgeplattet, in heißer verdünnter Salpetersäure gelöst, und aus der Lösung das Blei durch Schwefelsäure, und gleichzeitig das Silber durch etwas Kochsalz gefällt. Den Niederschlag wäscht man achtmal mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus und fällt aus dem durch Eindampfen konzentrierten Filtrat nach schwachem Übersättigen mit Ammoniak das Wismut durch Ammoniumkarbonat, wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser aus, löst ihn in verdünnter Salzsäure und fällt das Wismut durch 2—3 Eisendrahtstifte (4 cm Länge) aus der erwärmten Lösung aus. Die Fällung ist beendet, wenn ein in die Flüssigkeit getauchter blanker Eisendraht sich nach einiger Zeit nicht mehr mit Wismut überzieht. Die saure Flüssigkeit gießt man ab, bringt das Wismut mit dem Eisen in eine Porzellanschale, entfernt unter Wasser das Wismut vom Eisen mit den Fingern, nimmt das Eisen heraus und wäscht mehrmals mit heißem Wasser, indem man dieses jedesmal durch ein kleines gewogenes Filter gießt. Schließlich bringt man das Wismut auf das Filter, wäscht einmal mit absolutem Alkohol aus, trocknet und wägt.

Arme Wismutglätte. 25 g werden in Salpetersäure gelöst und wie Frischglätte weiter behandelt.

Armer Wismutherd. 5 g werden mit weißem Fluß, Borax

und Glas im Bleischerben auf Werkblei verschmolzen, dieses ausgeplattet in Salpetersäure gelöst usw.

Blicksilber. 5 g werden in Salpetersäure gelöst, das Silber mit Kochsalz, das Blei mit wenig Schwefelsäure gefällt, die Niederschläge filtriert, mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, und im Filtrat das Wismut als Karbonat gefällt. Weiterbehandlung nach der Heintorfschen Methode.

Wismutarme Erze. 5 g werden unter Zusatz von 1 g wismutfreiem Probierblei wie „armer Wismutherd" auf Werkblei verschmolzen und ebenso weiterbehandelt.

Raffiniertes Weichblei. 500 g werden auf 20 Ansiedescherben verschlackt und weiter auf Ansiedescherben konzentriert, bis ein Bleikönig von 40—50 g erhalten wird. Der Bleikönig wird ausgeplattet, in Salpetersäure gelöst usw.

Hampes Wismutbestimmung in Silberraffinierschlacke[1]. (Vom Feinen des Blicksilbers durch Schmelzen mit Quarzsand und Silbersulfat.)

„1 g fein gepulverte und getrocknete Schlacke wird in einer Platinschale mit etwa 15 ccm Salpetersäure längere Zeit digeriert, mit 10 ccm konzentrierter Flußsäure versetzt. Ist die Schlacke gelöst, so fügt man einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu und dampft zur Trockne. Den Rückstand löst man wieder in Salpetersäure und filtriert von etwas Graphit (aus dem Tiegel stammend) ab. Nach dem Neutralisieren des Filtrats mit Ammoniak fällt man Wismut, Blei und Eisen, sowie die kleinen Mengen von Tonerde und Kalk durch kohlensaures Ammon, kocht auf und filtriert den Niederschlag ab. Man löst ihn in Salpetersäure und leitet in die Lösung Schwefelwasserstoff. Das ausgefallene und abfiltrierte Schwefelblei und Schwefelwismut braucht, da Antimon nur in Spuren vorhanden ist, nicht mit Schwefelkalium ausgezogen werden, sondern wird gleich in Salpetersäure gelöst. Die von Schwefel abfiltrierte Lösung fällt man mit kohlensaurem Ammon unter den bekannten Vorsichtsmaßregeln, filtriert den alles Blei und Wismut enthaltenden Niederschlag ab, löst ihn in Salpetersäure und dampft die Lösung von Chlorblei und Chlorwismut bis fast zur Trockne. Durch viel heißes Wasser wird dann das Chlorblei in Lösung gebracht, dagegen das Wismut als Oxychlorid gefällt. Das abfiltrierte Bismuthylchlorid löst man in Salpetersäure, fällt mit kohlensaurem Ammon, filtriert und trocknet Filter samt Niederschlag. Dann reibt man das Wismutkarbonat so weit wie möglich vom Filter ab und stellt das Abgeriebene beiseite. Die am Filter haften gebliebenen Reste des Wismutkarbonats löst man in Salpetersäure, dampft die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel zur Trockne, bringt nunmehr die Hauptmenge des Niederschlags hinzu und glüht vorsichtig, wonach das Wismut ausgewogen wird."

---

[1]) Chem. Ztg. 1891, 24. — Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 5. Aufl. Bd. 2. S. 277.



Untersuchung von Handelswismut.

Probenahme und Untersuchung erfolgt nach Pufahl[1]) auf folgende Weise: „Beim Erstarren des Metalls bleibt eine an Verunreinigungen sehr reiche Legierung bis zuletzt flüssig, wird aus dem Innern des Barrens oder Kuchens herausgedrückt und erstarrt dann an der Oberfläche in Form von Wülsten. Bei der Probenahme schlägt man diese Wülste mit einem scharfen Meißel los, bestimmt ihr Gewicht und das Gewichtsverhältnis zum Gesamtgewichte des betreffenden Barrens und wägt nach dem Pulvern der Wülste entsprechende Mengen davon zu den vom Barren entnommenen Aushieben dazu.

Man löst 3 g Substanz in 50 ccm Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) unter Zusatz von 3 g Weinsäure im Kolben über freiem Feuer auf, kocht die nitrosen Dämpfe fort, läßt erkalten, bringt die Lösung in ein Becherglas, verdünnt zu 200—300 ccm und leitet längere Zeit Schwefelwasserstoff ein, ohne zu erwärmen. Nach mehreren Stunden werden die Schwefelmetalle abfiltriert, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen, in das Filtrat nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet und dasselbe 24 Stunden gelinde erwärmt. Hierbei kann sich noch etwas Schwefelarsen abscheiden, das man filtriert, auf dem Filter in einer gesättigten Lösung von Ammoniumkarbonat löst und aus dieser Lösung durch Übersättigen mit Salzsäure und Erwärmen wieder ausfällt. Aus dem Filtrate von den Schwefelwasserstoffniederschlägen fällt man das Eisen durch Übersättigen mit Ammoniak, Zusatz von Schwefelammonium und Erwärmen aus, filtriert das Schwefeleisen ab, löst es in Salzsäure, dampft die Lösung ein, oxydiert mit Bromwasser und fällt darauf durch Ammoniak Eisenhydroxyd, das als Fe_2O_3 gewogen oder titriert wird. Die Schwefelmetalle werden einige Stunden mit gelber Schwefelnatriumlösung digeriert; die Antimon, Arsen und eventuell Zinn enthaltende Lösung filtriert man ab, fällt die Schwefelverbindungen durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und längeres Erwärmen im kochenden Wasserbade aus, filtriert sie ab, wäscht mit heißem Wasser aus, dem etwas Ammoniumazetat und Essigsäure zugesetzt worden ist; zuletzt einmal mit reinem Wasser, dann mit absolutem Alkohol, verkorkt die Trichterröhre, übergießt das Filter mit Schwefelkohlenstoff und läßt damit mehrere Stunden stehen, um möglichst viel Schwefel in Lösung zu bekommen. Nach dem Ablaufen des Schwefelkohlenstoffs vom Filter und dem Verdunsten des Rückhaltes davon löst man die Schwefelverbindungen auf dem Filter in erwärmter, schwacher Salzsäure, der etwas Kaliumchlorat zugesetzt worden ist, auf und fällt aus der mit starker Salzsäure versetzten Lösung zunächst nur Arsen als As_2S_5 durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff, filtriert es durch ein Asbestfilter ab, löst das As_2S_5

[1]) Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 5. Aufl. Bd. 2. S. 279.

auf dem Filter in Salzsäure und Kaliumchlorat, bringt dazu die Lösung des etwa nachträglich gefallenen Schwefelarsens (s. oben), übersättigt die durch Eindampfen konzentrierte Lösung mit Ammoniak, setzt Magnesiamischung und Alkohol hinzu, fällt dadurch die Arsensäure als Ammonium-Magnesiumarsenat und wägt schließlich das Magnesiumpyroarsenat. In dem stark salzsauren Filtrat vom As_2S_5 zerstört man den Schwefelwasserstoff durch einige Körnchen von Kaliumchlorat, bringt die Lösung in eine Porzellanschale, verdünnt sie mit wenig Wasser und fällt das Antimon durch reines Eisen und Digerieren auf dem Wasserbade aus. Nach etwa $^1/_2$ Stunde ist die Ausfällung des Antimons als schwarzes Pulver beendet, man erwärmt noch so lange, bis nur noch wenig Eisen ungelöst bleibt, filtriert durch ein Filter, auf das man einige Zentigramm Eisen geschüttet hat, und wäscht mit ausgekochtem, stark salzsaurem Wasser aus. Das Filtrat wird annähernd mit Ammoniak neutralisiert, verdünnt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff schwarzbraunes Zinnsulfür gefällt, filtriert, mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser, in dem einige Gramm Ammoniumsulfat gelöst sind, ausgewaschen, getrocknet und durch Rösten im Porzellantiegel in SnO_2 übergeführt. Nach längerem Rösten gibt man ein erbsengroßes Stück Ammoniumkarbonat in den Tiegel, legt den Deckel auf, glüht sehr stark und erhält so die SnO_2 frei von Schwefelsäure. Die in Schwefelnatriumlösung unlöslichen Schwefelmetalle wäscht man mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser aus, bringt sie mit sehr wenig Wasser in eine Schale, setzt einige Gramm festes Cyankalium zu, erwärmt $^1/_2$ Stunde mäßig, filtriert die alles Kupfer und Silber enthaltende Lösung ab, wäscht den Rückstand zuerst mit Cyankaliumlösung und dann mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser aus. Die Kupfer-Silberlösung wird mit Salpetersäure angesäuert, so lange erwärmt, bis sich alles anfangs ausgeschiedene Kupfercyanür wieder gelöst hat, vom Cyansilber abfiltriert, mit Schwefelsäurezusatz abgedampft, bis die Cyanwasserstoffsäure vollständig ausgetrieben ist, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und die kleine Menge Kupfer hieraus durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt. Man filtriert das Schwefelkupfer ab und bestimmt es als CuO. Das Cyansilber wird nach dem Trocknen mit dem Filter in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht, bei gutem Luftzutritt schließlich stark geglüht und dann das erhaltene metallische Silber gewogen. Das nur noch mit etwas PbS gemischte Bi_2S_3 wird in schwacher Salpetersäure gelöst, die mit etwas Wasser verdünnte Lösung wird vom ungelösten Schwefel abfiltriert, anfangs in einer Porzellanschale abgedampft und zuletzt in einem Becherglas bis zu einem ganz geringen Volumen (etwa 5 ccm) eingedunstet. Zu der erkalteten, dickflüssigen Lösung setzt man nach dem Verfahren von Rose so viel rauchende Salzsäure, daß ein Teil der geklärten Lösung sich beim Zusatz einiger Tropfen Wasser nicht sofort trübt; für 2 g Wismut reichen 7 ccm rauchende reine Salzsäure aus. Dann setzt man einige Tropfen

verdünnte Schwefelsäure zu und läßt unter häufigem Umrühren einige Zeit stehen, damit sich das anfangs abgeschiedene Chlorblei in Bleisulfat verwandelt; darauf bringt man etwa 30 ccm Alkohol (spez. Gew. 0,8) in das Becherglas, rührt gut um, filtriert nach einigen Stunden das gut abgesetzte Bleisulfat ab, wäscht es zuerst mit Alkohol aus, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt worden sind, zuletzt mit reinem Wasser, trocknet das Filter und wägt als $PbSO_4$. Aus der alkoholischen $BiCl_3$-Lösung fällt man das Wismut durch Verdünnen mit 500 ccm Wasser als Oxychlorid, das durch etwas basisches Sulfat verunreinigt ist, aus. Man sammelt es auf einem Filter, löst es in verdünnter Salpetersäure, neutralisiert mit Ammoniak, setzt Ammoniumkarbonatlösung hinzu, kocht auf, filtriert das Wismutkarbonat ab, wäscht es mit heißem Wasser aus und wägt es schließlich als Bi_2O_3."

Elektrolytische Bestimmung. Nach Brunck läßt sich das Wismut auf einer Winklerschen Drahtnetzkathode festhaftend als Metall aus salpetersaurer Lösung abscheiden. Die Lösung darf nicht mehr als 2 % freie Säure enthalten und die Spannung nicht über 2 Volt betragen. Die Lösung erhitzt man vor dem Elektrolysieren zum Sieden und läßt sie während der Fällung erkalten. Das Auswaschen muß ohne Stromunterbrechung geschehen. Enthält die Lösung weniger als 0,1 % Wismut, elektrolysiert man mit 0,1 Ampère, stärkere Lösungen mit 0,5 Ampère und darüber.

Kolorimetrische Wismutbestimmung. Diese von C. und J. J. Beringer mitgeteilte Bestimmung zeichnet sich durch ungemein große Schärfe aus. Zu bemerken ist dabei jedoch, daß Jodkaliumlösung mit schwefliger Säure versetzt eine intensiv gelbe Färbung annimmt, die aber beim mäßigen Verdünnen verschwindet, während die gelbe Wismutfärbung selbst in großer Verdünnung noch deutlich hervortritt. Um in Kupfer den Wismutgehalt nach dieser Methode zu bestimmen, neutralisiert man die aus 10 g Kupfer stammende Nitratlösung mit Soda, setzt 1—1,5 g $NaHCO_3$ hinzu, kocht 10 Minuten lang, filtriert den Niederschlag und löst ihn in heißer verdünnter Schwefelsäure. Zu dem Filtrat setzt man einen geringen Überschuß von schwefliger Säure und Jodkalium in wässriger Lösung hinzu, kocht, filtriert, verdünnt das Filtrat zu 50 ccm und füllt es in Flaschen mit rechteckigem Querschnitt, wie sie bei der Heineschen kolorimetrischen Kupferprobe benutzt werden. Zum Vergleich benutzt man Lösungen mit bekanntem Wismutgehalt. 1 mg Wismut in 500 ccm Lösung gibt noch eine deutliche Gelbfärbung.

Quecksilber.

Erze. Zinnober HgS mit 86,2 % Hg, ged. Quecksilber, Fahlerze mit 0,5—17 % Hg.

Trockene Proben. Dieselben bezwecken durch Erhitzen der Erze in Retorten, Röhren oder Tiegeln die Bindung des Schwefels

durch Zuschläge (Alkalien, Eisen, Kalk), oder dessen Oxydation durch solche (Bleioxyd) und die Kondensation der entbundenen Quecksilberdämpfe zu flüssigem Quecksilber, welches entweder für sich oder, meist genauer, an Gold gebunden gewogen wird. Auf Hüttenwerken, wo viele Proben zu machen sind, sind wohl für diesen Zweck kleine Destillieröfen vorhanden. — Die trockenen Proben, von denen die Eschkasche Probe die genaueste, lassen sich durch einfache nasse Proben, z. B. die elektrolytische, ersetzen.

Proben, bei welchen freies Quecksilber erfolgt. Erhitzen von 140—1800 g Zinnobererz, je nach der Reichhaltigkeit, mit der Hälfte oder gleichen Teilen schwarzem Flusse oder mit 50 % Eisenfeile oder 30 % Kalk und 30 % Holzkohlenpulver in tönernen oder eisernen Retorten, in letzteren ohne Eisenfeile (ged. Quecksilbererz, Amalgam usw. am besten in Glasretorten), bei langsam steigender Hitze in einem passenden Ofen, Verdichtung der Dämpfe in einem Kondensator oder in einem nassen leinenen, ans Ende des Retortenhalses gebundenen Sacke, indem man gleichzeitig den unteren Teil des Halses durch umgewickelte nasse Papier- oder Leinwandstreifen kühlt; Entfernung des im Halse haftenden Quecksilbers durch leises Klopfen und Auswischen, Trocknen des Quecksilbers aus der Vorlage mit Löschpapier und Ätzkalk und Wägen in einem Uhrglase.

Ungarische Fahlerze: Erhitzen mit der gleichen Menge Eisenbohrspänen, geröstete Erze gleichzeitig mit einer gleichen Menge Bleioxyd in Glasretorten, die auf Tonscherben ruhen, in einem kleinen Galeerenofen, Abtrennen des Retortenhalses durch einen Schlag vom Retortenbauche, Auswischen des Quecksilbers mit einem Wischer aus Hasenpelz, Vereinigen desselben zu einer Kugel und Wägen. — Verfahren von Rose: Einbringen in das hintere zugeschmolzene Ende einer 314—470 mm langen und 9 bis 13 mm weiten Glasröhre einer etwa 26—52 mm langen Lage von Magnesit (oder Kreide mit gleicher Menge Natriumbikarbonat), dann des innigen Gemenges von Erz mit überschüssigem gebrannten Kalk, davor nochmals Kalk, womit man die Reibschale ausgespült hat, davor reinen Kalk und zuvörderst eines losen Asbestpfropfens; Eintauchenlassen des zu einem stumpfen Winkel gebogenen und ausgezogenen offenen Endes der Glasröhre eben mit der Spitze in Wasser in einem enghalsigen Kolben und Erhitzen des horizontalen Rohrstücks in einem Verbrennungsofen für organische Analysen allmählich von vorn nach hinten, wo dann die entweichenden Quecksilberdämpfe sich in dem Wasser und dem geneigten Röhrenende verdichten; Abschneiden des letzteren, Ausspülen des durch den entwickelten Kohlensäurestrom vor Oxydation geschützten Quecksilbers daraus in den Kolben, Umschütteln desselben, Absetzenlassen, Abgießen des klaren Wassers, Einschütten des Quecksilbers in einen gewogenen Porzellantiegel, Wegnehmen des Wassers mit Löschpapier, Trocknen unter einer Glocke über Schwefelsäure oder bei 100° im Luftbade und Wägen.

Proben, bei welchen das Quecksilber an Gold gebunden wird. Dieses sind die genauesten Proben.

Eschkas Golddeckelprobe. Mengen des Erzes (bei bis 1 %igem 10 g, bei 1,5—10 %igem 5 g und bei über 10 %igem 2 g) in einem Porzellantiegel mit abgeschliffenem Rande mit dem halben Gewichte fettfreier Eisenfeile, Überdecken 5—10 mm hoch mit Eisenfeile, Aufdecken eines tarierten, gut passenden Silber- oder besser Golddeckels, in dessen Aushöhlung sich destilliertes Wasser befindet; Erhitzen des Tiegels am unteren Teile mittels einer Flamme etwa 10 Minuten (nach Sanduhr), Abnehmen des Deckels mit freier Hand, Entfernung des Wassers daraus, Abspülen des Quecksilberspiegels mit Alkohol bei bituminösen Zeugen, sonst trocken Abwischen oder Trocknen des Deckels 2—3 Minuten im Wasserbade, Erkaltenlassen im Exsikkator auf einem tarierten Porzellantiegel und gleichzeitiges Mitwägen des letzteren; Zurückgießen von Amalgam in die Höhlung des Deckels, wenn dasselbe bei reichen Erzen beim Abspülen mit Alkohol etwa davon abfließen sollte. Leichtes Erhitzen des Golddeckels zur Reinigung vom Quecksilber. Genaueste Resultate erfolgen bei ärmeren Erzen bis zu 10 % Hg.

Nach Kuss: Erhitzen von 1 Teil Erz mit 2 Teilen Eisenfeile und 1 Teil Mennige bei einer Decke von etwas Eisenfeile und Mennige während 10 Minuten in dunkler Rotglut im Porzellantiegel mit Golddeckel. — Kroupas Abänderung zur sicheren Zerstörung eines Bitumengehaltes: Mengen von 10 g armem oder 2 g reichem Erze oder 0,5 g Stupp mit 10 g Eisenhammerschlag, dann Decke von 10 g Eisenhammerschlag und 5 g Zinkweiß. Sulfid, Oxyd, Oxydul, Chlorür und basisches Sulfat werden vollständig zersetzt; von Chlorid entweichen 8 % und von neutralem Sulfat 4 % unzersetzt. — Nach Janda: Erhitzen des Probegutes mit 25 % Kalk und 25 % Ruß während ¼ Stunde, wobei sich Oxyd, Oxydul, Chlorür, Nitrat und basisches Nitrat vollständig zerlegen, Zinnober und Stupp fast vollständig, nur ist das Amalgam mit etwas Quecksilberschwarz überzogen, während sich Chlorid zu 8 % und neutrales Sulfat zu 4 % verflüchtigt.

Ausgleichsdifferenzen bei der Eschkaschen Betriebsprobe in Idria nach Balling:

Erzgehalt:	Ausgleichsdifferenzen:
0,0— 0,4 %	0,04 %
0,4— 0,7 „	0,06 „
0,7— 1,0 „	0,08 „
1,0— 3,0 „	0,15 „
3,0— 5,0 „	0,20 „
5,0—10,0 „	0,25 „
10,0—20,0 „	0,35 „
20,0—30,0 „	0,45 „
30,0 und darüber	0,50 „

Biewend empfiehlt, nur soviel Substanz einzuwägen, daß der Quecksilbergehalt 0,2 g nicht überschreitet. Statt des Eisenpulvers wendet er Kupferfeile an. Zur besseren Abhaltung der strahlenden Wärme von dem Goldamalgam wird das Gemisch mit gebrannter Magnesia bedeckt. Die Austreibung des Quecksilbers geschieht in zwei Abschnitten. Bei möglichst niedriger Temperatur wird die Hauptmenge abdestilliert, nach dem Erkalten des Tiegels ein zweiter Golddeckel aufgelegt und nun zur Rotglut erhitzt. Zum Schutze des Deckels gegen die Wärme der Flamme wird der Tiegel nach Vorschlag von Pufahl in den Ausschnitt einer Asbestplatte gestellt. Nach Biewend betragen die Verluste selbst bei reinem Zinnober nicht über 0,2 %.

Küstels Probe. Dieselbe wird, namentlich vor dem Lötrohre, ähnlich ausgeführt, wie die vorige, nur geschieht das Erhitzen in einer Röhre, in deren vorderes Ende eine Goldspirale gelegt ist.

Probe auf Zinnober. Erhitzen von 10 g Zinnobererz in einer Glasretorte, Sammeln und Wägen des im Retortenhalse abgesetzten Sublimates von Schwefelquecksilber, welchem etwas metallisches Quecksilber, durch anwesende organische Substanzen frei gemacht, beigemengt sein kann; alsdann Weglösen des Quecksilbers aus dem Sublimate durch Salpetersäure und Bestimmung desselben aus der Differenz.

Nasse Proben. Dieselben können sein:

Gewichtsanalytische Proben.

Elektrolytische Proben. Probe zu Almaden nach de Escosura: Erhitzen von 0,5 g Zinnobererz mit 10—15 ccm Salzsäure und 20 ccm Wasser in einer Porzellanschale zum Sieden, Zusatz von 0,5—1 g Kaliumchlorat in kleinen Mengen bis zur völligen Lösung des Quecksilbers, Zusatz von 50 ccm Wasser, Wegkochen des Chlors, Fällen von Selen und Tellur in Kochhitze durch 20 bis 30 ccm einer gesättigten Lösung von schwefligsaurem Ammonium, Filtrieren nach 1/2 Stunde, Auswaschen bis zum Erfolg von etwa 200 ccm Flüssigkeit, Einsetzen eines gewogenen Goldbleches, mit dem Zinkpol in Verbindung, und eines Platinbleches, verbunden mit dem anderen Pole, Elektrolysieren mittels zweier Bunsenschen Elemente, Wägen nach 20—30 Stunden des Quecksilber enthaltenden Goldbleches. — Auch hat de Escosura ein Verfahren angegeben, direkt Erz (z. B. 0,2 g 10 %iges), mit 10 ccm Salzsäure, 90 ccm Wasser und 20 ccm Ammoniumsulfid übergossen, direkt zu elektrolysieren, desgleichen nach Classen, indem man die unlösliche Quecksilberverbindung in mit Salzsäure angesäuertem Wasser oder einer 10 %igen Kochsalzlösung suspendiert.

Nach Classen: Zusatz von 1—2, bei Anwesenheit anderer Metalle von 5 ccm Salpetersäure von 1,36 spez. Gew. zu der höchstens 2 g Quecksilber enthaltenden salpetersauren Lösung, Elektrolysieren mit bzw. 1 oder 0,5 Ampère. — Nach Rüdorff: Zusatz von etwa 5 Tropfen Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. zu

der bis 0,3 g Quecksilber enthaltenden Lösung und Verdünnen bis 100 ccm. Zusatz nach etwa 14 Stunden nach beendigter Fällung von 10 Tropfen Natriumazetat und Auswaschen nach Stromunterbrechung; oder: Zusatz von 0,5 g Weinsäure und 10 ccm Ammoniak von 0,91 spez. Gew. zur wässrigen Lösung. — Nach Brand: Versetzen von Oxydsalzlösungen mit Natriumpyrophosphat in geringem Überschuß und Lösen des Niederschlages in Ammoniak. — Nach Smith: Zusatz von 0,25—2 g Cyankalium zur 0,2 g Quecksilber enthaltenden Oxydlösung und Verdünnen auf 175 ccm.

Sonstige Proben. Erhitzen von 1 g Zinnober mit Königswasser, wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure zum völligen Austreiben der Salpetersäure, Kochen der Chloridlösung mit einem Überschusse von Zinnchlorür, Abgießen der klaren Flüssigkeit, Vereinigung der Metallkügelchen zu einer zusammenhängenden Kugel, indem man nochmals mit etwas Zinnchlorür und einigen Tropfen Salzsäure erwärmt, Waschen des Quecksilbers anfangs mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser durch Dekantieren, Ausgießen des Quecksilbers in einen kleinen tarierten Porzellantiegel, Entfernung des größten Teiles des anhaftenden Wassers mit Filtrierpapier, Trocknen im mit konzentrierter Schwefelsäure versehenen Exsikkator und Wägen des Quecksilbers. — Fällung des Quecksilbers aus neutraler Lösung mit Schwefelammonium, Auflösen der Schwefelung in siedender Kalilauge, Fällen von reinem Schwefelquecksilber durch Ammoniumnitrat und Sammeln des ersteren auf einem gewogenen Filter.

Antimon.

Erze. Antimonit (Antimonglanz, Grauspießglanz) Sb_2S_3 mit 71,77 % Sb, Antimonblüte Sb_2O_3 mit 83,56 % Sb, Rotspießglanz $Sb_2O_3 \cdot Sb_2S_3$ mit 77,21 % Sb.

Trockene Proben. Dieselben sind sehr ungenau, werden aber trotzdem auf Hüttenwerken vielfach noch als Betriebsproben angewendet.

Saigerprobe auf Antimonium crudum. Erhitzen von 1 bis $1^1/_2$ kg Erz von Hasel- bis Wallnußgröße in einem bedeckten Tiegel mit durchlochtem Boden, luftdicht in einen anderen Tiegel teilweise eingesetzt; Umgeben des unteren Tiegels mit schlechten Wärmeleitern (Asche) und des oberen Tiegels mit glühenden, durch einen Blasbalg anzufachenden Kohlen, wobei in mittlerer Rotglühhitze das Schwefelantimon in den unteren Tiegel aussaigert.

Antimonbestimmung in Schwefelantimon.

Niederschlagsprobe. Schmelzen von 5 g Erz mit dem 1 bis 2fachen schwarzen Flusse oder Pottasche und Mehl, mit bis 2 g Eisenfeile und 0,75—1,25 g Boraxglas, mit Kochsalz bedeckt, in einer Bleitute etwa $^3/_4$ Stunde im Muffel- oder Windofen, vor-

sichtiges Entschlacken des spröden Regulus und Entfernung anhaftender Schlackenteile durch Waschen mit Wasser. Ausbringen bis 68 %, welches bei zunehmendem Eisenzuschlage durch Verunreinigung des Antimons mit Eisen steigt. Namentlich bei armen Erzen können große Differenzen vorkommen.

Mengen von 5 g Antimonerz mit 10 g entwässertem Blutlaugensalze in einem Bleitiegel (Fig. 49, S. 36), Bedecken mit 2,5 g Cyankalium, Erhitzen zur Kirschrotglut; Ausbringen bis 72 %. — Oder: 10 g Erz und 40—50 g Cyankalium bei Kochsalzdecke in höherer Temperatur geschmolzen. — Oder: Schmelzen von 100 Schwefelantimon, 42 Eisenfeile, 10 Natriumsulfat und 2 Holzkohlenpulver; Ausbringen 62 % Antimon. — Oder: 100 Schwefelantimon, 80 Eisenfrischschlacke, 50 Soda, 10 Holzkohle; Ausbringen 60 %. — Lösen unreiner Könige nach der Zerkleinerung in Salpetersäure, Filtrieren, Auswaschen, Trocknen und Erhitzen im Porzellantiegel, Wägen und Multiplizieren des Gewichts mit 0,7922 zur Ermittelung des metallischen Antimons.

Röstreduktionsprobe. Vorsichtiges Rösten des sehr leichtschmelzigen Erzes bei ganz allmählich steigender Temperatur, bis ein gelblich weißes Pulver entstanden, Schmelzen mit dem 1 bis 2fachen schwarzen Flusse oder Pottasche und Mehl, nötigenfalls bei Zusatz von etwas Borax, und mit Kochsalzdecke etwa 3/4 Stunde. Ausbringen höchstens 64—65 % Sb. Oxydische Erze bedürfen keiner Röstung und werden bei nicht zu hoher Temperatur verschmolzen mit 3 Teilen schwarzem Flusse (mit 1 Teil Weinstein), 1 Teil Soda und 15 % Holzkohlenpulver; — oder 10 g Erz mit 25 g schwarzem Flusse und 1 g Weinstein bei Kochsalzdecke. — Schmelzen oxydischer Erze (von Constantine) mit Soda, Kohle und 10 g Blei, Wägen des Königs, Abziehen des Bleizusatzes und Ermittelung des Antimons aus der Differenz.

Nasse Proben. Es werden in gleicher Weise sowohl gewichtsanalytische als auch maßanalytische und elektrolytische Methoden angewendet.

Gewichtsanalytische Bestimmung. Das entweder durch Ausfällung mit Schwefelwasserstoff oder durch Ansäuern von Sulfosalzlösungen erhaltene Schwefelantimon wird mit rauchender Salpetersäure in einem mit Uhrglas bedeckten Porzellantiegel so lange behandelt, bis der Schwefel vollständig oxydiert ist. Den Säureüberschuß dampft man ab, erhitzt auf einem Finkenerturm bis die Schwefelsäure abgeraucht ist, glüht den Rückstand im offenen Tiegel, der in einem runden Ausschnitt eines Stückes Asbestpappe hängt und wägt als SbO_2

Maßanalytische Bestimmung. Titration mit Jod.

Das Antimonsulfid wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Weinsäure versetzt, Natriumbikarbonat im Überschuß zugesetzt und nach Zusatz von Stärkelösung mit Jod titriert. Die Reaktion vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$Sb_2O_3 + 4J + 2Na_2O = Sb_2O_5 + 4NaJ.$$

1 Gewichtsteil Jod entspricht 0,5683 Gewichtsteilen Sb_2O_3 oder 0,4737 Gewichtsteilen Sb. Über Bereitung und Einstellen der Jodlösung s. Arsen (S. 176).

Titration mit Kaliumbromat. Das Antimonsulfid wird in Salzsäure gelöst, der Schwefelwasserstoff durch Kochen verjagt und die heiße Lösung mit 1/10 Kaliumbromatlösung titriert. Als Indikator werden einige Tropfen Indigo in schwefelsaurer Lösung zugesetzt und dies wiederholt, wenn die Färbung grüngelb geworden ist. Dann wird bis zum Umschlag nach Gelb weiter titriert. Die Reaktion vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$3\,Sb_2O_3 + 2\,KBrO_3 + 2\,HCl = 3\,Sb_2O_5 + 2\,HBr + 2\,KCl.$$

Die Kaliumbromatlösung wird hergestellt durch Auflösen von 2,7852 g $KBrO_3$, das durch Umkrystallisieren gereinigt und bei 100° getrocknet ist, in 1 l Wasser. 1 ccm dieser Lösung entspricht genau 6 mg Antimon.

Elektrolytische Bestimmung. Diese Methode wird viel angewendet, weil sie sehr gute Resultate liefert und leicht auszuführen ist. Die Fällung geschieht aus einer natriumsulfidhaltigen Lösung, die aber keine Polysulfide enthalten darf, weil sonst die Abscheidung beeinträchtigt oder auch ganz verhindert wird. Ist dies aber durch Auflösung von Schwefelantimon, dem immer auch Schwefel beigemengt ist, doch der Fall, so zerstört man die Polysulfide durch Zusatz von ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd, bis die Lösung farblos geworden ist. Antimonsulfid löst man in 60—100 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Natriumsulfid, verdünnt auf 100—150 ccm, erwärmt auf 60—80° und elektrolysiert mit 1,5 Ampère und 1,5—3 Volt Spannung in einer mattierten Platinschale. Hat man eine saure Antimonlösung, so dampft man mit Schwefelsäure ein, neutralisiert mit Natronlauge und gibt dann die Schwefelnatriumlösung zu. Um die während der Elektrolyse entstehenden Polysulfide unschädlich zu machen oder ihre Bildung zu verhindern, wird ein Zusatz von Na_2SO_3 oder auch von KCy empfohlen.

Untersuchung von Erzen.

Man schmilzt 1 g fein gepulvertes Erz im Nickeltiegel mit 8 g Ätzkali. Nach dem Erkalten laugt man die Schmelze mit Wasser aus, säuert die Lösung mit Salzsäure an und fällt das Antimon durch Schwefelwasserstoff. Den Niederschlag filtriert man, wäscht aus und löst ihn in 60 ccm kaltgesättigter Schwefelnatriumlösung, verdünnt auf 150 ccm und fällt das Antimon elektrolytisch.

Man kann auch den Aufschluß durch ein Gemisch von Soda und Schwefel oder durch wasserfreies Natriumthiosulfat bewirken. Zu diesem Zweck schmilzt man 0,5—1 g fein gepulvertes Erz mit dem 6fachen Gewicht einer Mischung von gleichen Teilen Soda mit Schwefel oder dem 6fachen Gewicht Natriumthiosulfat (bei 210° entwässert) im bedeckten Porzellantiegel, bis kein Schwefel mehr entweicht. Die erkaltete Schmelze laugt man mit 40 bis

50 ccm heißem Wasser aus, filtriert in eine mattierte Classensche Schale, konzentriert die Lösung durch Eindampfen, zerstört die Polysulfide durch Zusatz von ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd, verdünnt die Flüssigkeit mit kaltgesättigter Schwefelnatriumlösung auf 150 ccm und elektrolysiert. Enthält die Lösung Arsen, so oxydiert man dieses durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd vollständig, bis starkes Aufschäumen der Flüssigkeit stattfindet. Arsensäure stört bei der Elektrolyse nicht. Löst man das Erz oder das Antimonium crudum des Handels (geschmolzenes Schwefelantimon) in Königswasser oder in Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali, so ist das Arsen als Arsensäure in der Lösung und stört bei der Elektrolyse nicht. Man macht daher die Lösung durch Zusatz von Kalilauge alkalisch, setzt kaltgesättigte Schwefelnatriumlösung hinzu, erwärmt bis das Natriumpyroantimonat gelöst ist, filtriert in eine Classensche Schale, setzt reichlich Schwefelnatriumlösung hinzu und elektrolysiert.

Den Antimongehalt in Erzen und Schlacken bestimmt man nach J. B. Duncan auf folgende Weise. Man löst 0,39 feingepulverte Substanz in 20 ccm konzentrierter Salzsäure unter Zusatz von etwas Brom. Nachdem die Substanz gelöst ist, entfernt man den Bromüberschuß durch Kochen, kühlt die Lösung ab, gibt 0,75 g Natriumsulfid hinzu und dampft die Lösung auf die Hälfte des Volumens ein, wobei schweflige Säure und etwa vorhandenes Arsen entweicht. Nach dem Zusatz von etwas Salzsäure erhitzt man zum Sieden und titriert mit Kaliumbromat.

Arsen.

Erze. Gediegen Arsen (Scherbenkobalt, Fliegenstein), Arsenkies, $FeS_2 + FeAs_2$ mit 46% As, Arsenikalkies, $FeAs_2$ mit 72,8% As, Realgar AsS und Auripigment As_2S_3, Nickel und Kobalterze usw.

Trockene Proben. Dieselben erstrecken sich auf die Bestimmung der aus Erzen darstellbaren Mengen von folgenden Arsenikalien:

Gediegen Arsen (Fliegenstein). Erhitzen von 300—500 g Arsenkies oder Arsenikalkies (bei Anwesenheit von arseniger Säure mit 16—20% Kohlenpulver und von Schwefelmetallen mit etwas Pottasche gemengt) am geschlossenen Ende einer Tonröhre, in deren offenes Ende eine Eisenblechspirale eingesteckt und davor eine Blechtute lose angesetzt ist, während 1—1½ Stunden in einem Windofen mit seitlicher Öffnung allmählich zur Rotglut, indem das die Spirale tragende Ende aus dem Ofen hervorragt; nach dem Erkalten Herausnehmen und Aufrollen der Blechspirale, wobei bei richtig geleiteter Temperatur schuppiger weißer Fliegen-

stein nebst etwas grauem Pulver, beide allotropische Zustände des Arsens, abspringt; Wägen desselben ($FeAsS = FeS + As$ und $Fe_2As_3 = 2FeAs + As$).

Weißer Fliegenstein in Schuppen erfolgt bei kleiner Vorlage und wenn deren Temperatur nahe dieselbe ist, wie die der Arsendämpfe; *graues Pulver* dagegen, wenn die Vorlage eine merklich niedrigere Temperatur besitzt als die Arsendämpfe, dieselbe geräumig ist und der Arsendampf sich mit anderen erhitzten Gasen entwickelt (z. B. bei Reduktion von arseniger Säure durch Kohle).

Nach *Föhr* werden Arsenkies enthaltende Erze mit Schwefel im bedeckten Tiegel bis zur Gewichtsgleichheit geglüht, wo dann die Gewichtsabnahme den Arsengehalt ausdrückt, indem Schwefelarsen und überschüssiger Schwefel sich verflüchtigen ($2FeAsS + 3S = As_2S_3 + 2FeS$).

Arsenige Säure. Erhitzen von 2—5 g Erz an der einen offenen Seite einer schwerschmelzigen, etwas ansteigenden, über einer Feuerung (z. B. in einem Verbrennungsofen) liegenden Glasröhre, deren anderes rechtwinklig gebogenes und etwas ausgezogenes Ende in eine große *Woulffsche* Flasche ragt; Verbinden derselben mit einem Aspirator, wobei sich arsenige Säure im geraden und gekrümmten Teile der Röhre und in der *Woulffschen* Flasche absetzt; Vertreiben derselben durch Hitze aus dem horizontalen Teile der Röhre in den gekrümmten, Abschneiden desselben, Herauswischen der arsenigen Säure mit einer Federfahne und Verwägen derselben mit der in der Flasche befindlichen.

Farbige Arsengläser (*Realgar* AsS mit 70,05 % As und *Rauschgelb* As_2S_3 mit 60,93 % As). Die dozimastischen Proben bezwecken entweder die Ermittelung der darstellbaren Menge von Gläsern aus vorliegenden Rohmaterialien oder die Ausmittelung desjenigen Beschickungsverhältnisses, bei welchem die schönste Farbe des Produktes oder eine im Handel verlangte bestimmte Farbennuance erhalten wird.

Realgarproben. Erhitzen von Schwefelkies ($7FeS_2 = FeS_2 + 6FeS + 6S = 23$ % S) und Arsenkies ($FeAsS = FeS + As = 46$ % As) in verschiedenen Verhältnissen (20—30 g und mehr) in einer einseitig geschlossenen Glasröhre oder Glasretorte, wobei Realgar sublimiert; Umschmelzen desselben in einem Porzellantiegel und Beurteilen der Farbe, welche durch Zusatz von Arsen oder Schwefel resp. dunkler oder heller nuanciert werden kann.

Rauschgelbproben. Sublimation eines Gemenges von arseniger Säure mit Schwefel (zusammen 10—20 g) in verschiedenen Verhältnissen (gewöhnlich mit 6—12 % Schwefel, aber auch weniger) in einem Glaskolben bei allmählich steigender Temperatur, bis die Sublimation des gelben Produktes beendigt.

Während das *natürliche Rauschgelb* eine in Säuren schwer lösliche Verbindung von As_2S_3 ist, so besteht das *künst-*

liche im Wesentlichen aus arseniger Säure, gefärbt durch einige Prozent Schwefelarsen, und ist infolgedessen sehr giftig.

Gewichtsanalytische Proben.

Nasse Proben. Glühen von $^1/_2$—1 g Erz mit dem 4—5 fachen Kalisalpeter und dem $1^1/_2$ fachen kalzinierter Soda, bei einer starken Decke aus diesen Flußmitteln, in starker Rotglut in einem Porzellantiegel, Auslaugen des Alkaliarseniates mit heißem Wasser, Abdampfen mit Salpetersäure zur Trockne, Aufweichen, Abfiltrieren der Kieselsäure, Versetzen des Filtrates mit Ammoniak im Überschuß, dann mit einer Lösung von Magnesiumsulfat oder gleich mit Magnesiamixtur, Stehenlassen während 12 Stunden, Abfiltrieren, Auswaschen mit einer Mischung von 2 Volumen starkem Ammoniak mit 2 Volumen Wasser und 1 Volumen Alkohol. Trocknen des Filters im Luftbade. Die Hauptmenge des Niederschlages vom Filter herunterbringen, Filter wieder in den Trichter bringen, den Rest in heißer verdünnter Salpetersäure lösen. Lösung im gewogenen Porzellantiegel zur Trockne dampfen, Hinzufügen der Hauptmenge des Niederschlages, langsames Erhitzen des bedeckten Tiegels zur Verflüchtigung von Ammoniak und Wasser bis zur dunklen Rotglut, Abnehmen des Deckels. Starkes Glühen über dem Bunsenbrenner. Nach dem Erkalten im Schwefelsäureexsikkator bedeckt wägen. $Mg_2As_2O_7$ enthält 48,28 % As. (Wird der Tiegel bei aufgelegtem Deckel stark geglüht, kann sich viel Arsen verflüchtigen, veranlaßt durch reduzierende Flammengase.) Oder: Digerieren der Probe mit starker Salpetersäure unter Zusatz einiger Krystalle von Kaliumchlorat, Verdünnen mit Wasser, Filtrieren, Zusatz von Bleinitrat in Auflösung zur sauren Flüssigkeit, wobei sich Bleisulfat abscheidet, Bleiarseniat aber in Lösung bleibt, Filtrieren, Sättigen des Filtrates mit Soda, wobei sich Bleiarseniat niederschlägt, Abfiltrieren desselben, Auswaschen, Trocknen und Wägen. — Oder: Erhitzen des Arsensulfides mit einer konzentrierten Lösung von Eisenchlorid in starker Schwefelsäure, Einleiten des Destillates in Wasser und Fällung des Arsens durch Schwefelwasserstoff.

Nasse Probe kombiniert mit der trockenen.

Eindampfen von $^1/_2$—1 g Substanz mit Salpetersäure zur Trockne, Schmelzen des Rückstandes mit dem 2—3 fachen Pottasche oder Soda und ebensoviel Salpeter im Platintiegel, Auslaugen mit heißem Wasser, Filtrieren, Kochen des mit Salpetersäure angesäuerten Filtrates zum Austreiben der Kohlensäure und salpetrigen Säure, Zusatz von Ammoniak zur abgekühlten Lösung bis zur Bläuung von rotem Lackmuspapier, dann von einigen Tropfen Salpetersäure bis zur sauren Reaktion, hierauf von verdünntem Ammoniak, so daß sich Lackmuspapier erst binnen $^1/_2$ Stunde bläut, Abfiltrieren des Tonerdeniederschlages, Zusatz von neutraler Silberlösung in geringem Überschusse, Umrühren, Filtrieren, Prüfung des Filtrates mit etwas salpetersaurem Silber, verdünnter Salzsäure

und Ammoniak, Abtreiben des Silberarseniates und Berechnung des Arsengehaltes aus dem Silberkorn; 100 Silber entsprechen 23,15 Arsen oder 35,5 Arsensäure. Auch kann man die durch Auslaugen der Schmelze erhaltene Flüssigkeit mit etwas Salpetersäure ansäuern, mit Silbernitratlösung versetzen, einen etwaigen Niederschlag von Chlorsilber abfiltrieren und zur klaren Lösung Ammoniak in geringem Überschuß hinzufügen, wobei Silberarseniat sich abscheidet.

Maßanalytische Proben. Die gebräuchlichste derselben ist die Probe auf arsenige Säure nach F. Mohr, nach welcher arsenige Säure, in alkalischer Lösung, durch Jod vollständig in Arsensäure übergeführt wird ($As_2O_3 + 4J + 2H_2O = As_2O_5 + 4HJ$).

Zusatz einer Lösung, welche in 500 ccm 2,5 g Jod und 4 g Jodkalium, also in 1 ccm 0,005 g Jod enthält, zu einer Flüssigkeit, welche arsenigsaures Natrium, doppeltkohlensaures Natrium und etwas Stärkekleister enthält. Titerbestimmung: 1,32 g reine arsenige Säure werden mit 4 g Natriumkarbonat in 200 ccm destilliertem Wasser unter mäßiger Erwärmung gelöst. Nach dem Abkühlen fügt man 4 g doppeltkohlensaures Natron hinzu, spült in einem 1 l-Meßkolben und verdünnt bis zur Marke. 1 ccm dieser Lösung enthält 0,001 g Arsen. Zur Titerstellung nimmt man von dieser Lösung 50 ccm, enthaltend 0,05 g Arsen, fügt Stärkelösung hinzu und titriert mit Jodlösung bis zur Blaufärbung.

Scherbenkobalt, Arsenkies, Arsenikalkies und Speisen werden nach H. Nissenson und F. Crotogino folgendermaßen analysiert: 5 g des fein geriebenen Erzes werden mit 15 ccm destillierter Schwefelsäure in einem kleinen Erlenmeyerkolben, den man mit einem Trichter zudeckt, übergossen und so lange erhitzt, bis das metallische Aussehen des Erzes verschwunden ist (1/2—3 Stunden). Dann läßt man erkalten und fügt heißes Wasser hinzu (beim Zufügen von kaltem Wasser scheidet sich leicht arsenige Säure ab), läßt absitzen und filtriert. In das siedend heiße Filtrat leitet man einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff ein, bis sich der Niederschlag zusammenballt, was meist in 10 Minuten geschehen ist, filtriert in einen 1/2 l-Kolben und wäscht mit heißem Wasser gut aus. Das Filtrat kocht man zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs auf, versetzt zur Oxydation des Eisens mit einer genügenden Menge von Ammoniumpersulfat oder Wasserstoffsuperoxyd, fügt 200 ccm Ammoniak hinzu und füllt nach nochmaligem Aufkochen und Wiedererkalten zu 1/2 l auf. Dann filtriert man 100 ccm der Lösung durch ein trockenes Filter ab und fällt in der üblichen Weise das Nickel und Kobalt elektrolytisch, indem man die auf zirka 180 ccm verdünnte Lösung heiß in einer Classenschen Schale mit einer Stromdichte von 1 Ampère auf 100 qcm je nach der Menge des vorhandenen Nickels (oder Kobalts) 1—2 Stunden elektrolysiert. Den Schwefelwasserstoffniederschlag löst man in Salzsäure und chlorsaurem Kali auf, verjagt das Chlor, füllt zu 1/2 l auf, filtriert 100 ccm ab, neutralisiert diese nach Zusatz von

Weinsäure mit Ammoniak und fällt mit Magnesiamixtur das Arsen als Ammoniummagnesiumarsenat. Im Filtrat bestimmt man das Kupfer kolorimetrisch, wenn seine Menge sehr gering ist. Bei größeren Mengen säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und fällt in der Siedehitze mit Natriumthiosulfat, wäscht mit kochendem Wasser aus, verascht, glüht und wägt das CuO. Ist Antimon vorhanden, so digeriert man den Schwefelwasserstoffniederschlag nach dem Auswaschen mit Ammoniumkarbonatlösung zur Entfernung des Arsens, extrahiert den Rückstand mit 20 ccm konzentrierter Schwefelnatriumlösung und fällt aus dieser Lösung das Antimon elektrolytisch (s. S. 169).

Bestimmung der arsenigen Säure.

Die Reaktion $As_2O_3 + 4 J + 2 H_2O = As_2O_5 + 4 HJ$ ist umkehrbar, demnach vollzieht sie sich quantitativ nur in alkalischer Lösung.

Von der zu untersuchenden Substanz (Giftmehl oder Flugstaub usw.) löst man 1—1,5 g in möglichst wenig konzentrierter Kalilauge in der Kälte auf, verdünnt auf etwa 200 ccm, säuert mit verdünnter Salzsäure an, stumpft den Überschuß der Säure mit einer kaltgesättigten Lösung von Ammoniumkarbonat ab und setzt noch 2—3 g Natriumbikarbonat hinzu[1]). Die Lösung verdünnt man nun, ohne Rücksicht auf etwa abgeschiedene Verunreinigungen (Sand, Ruß usw.) in einem Meßkolben auf 500 ccm. Von dieser Lösung titriert man je 25 ccm nach Zusatz von Stärke mit Jodlösung bis zur Blaufärbung. Nach obiger Formel eutsprechen 507,4 Gewichtsteile Jod 198 Gewichtsteilen As_2O_3 oder 1 Gewichtsteil Jod 0,39022 Gewichtsteil As_2O_3.

Lösungen von Arsensäure dampft man zur Austreibung von Salpetersäure mit wenig Schwefelsäure ab, nimmt den Rückstand mit einem großen Überschuß gesättigter, wäßriger schwefliger Säure auf, kocht die schweflige Säure vollständig fort, kühlt die Lösung, neutralisiert und verfährt wie oben.

Bestimmung der Arsensäure. Die Methode von Baedeker und Brügelmann beruht auf der Fällung der Arsensäure durch Uranylazetat oder Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2 + 6 H_2O$. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man durch eine Tüpfelprobe mit Ferrocyankaliumlösung. Die Uranlösung bereitet man sich durch Auflösen von 38 g krystallisiertem Uranylazetat in Wasser unter Zusatz von 5 ccm Essigsäure und Verdünnen zu 1 l. Die Titerstellung geschieht mit einer gewogenen Menge von As_2O_3, die man durch Eindampfen mit Salpetersäure zu As_2O_5 oxydiert, löst den Rückstand in Wasser, neutralisiert mit Natronlauge, macht stark essigsauer und läßt Uranlösung zu der kalten Lösung zufließen, bis der größte Teil der Arsensäure gefällt ist, erhitzt dann kurze Zeit zum Sieden und titriert weiter, bis ein aus der Lösung ge-

---

[1]) Das Neutralisieren mufs mit Natriumbikarbonat und nicht mit Na_2CO_3 geschehen, da Alkalihydroxyde und Na_2CO_3 Jod absorbieren und Jodate bilden. Statt Ammoniak wendet man besser Ammoniumkarbonat an, weil hierbei die Flüssigkeit sich nicht erhitzt.



nommener Tropfen mit Ferrocyankalium auf einer Porzellanplatte eine rötlichbraune Färbung gibt. In Erzen bestimmt F. W. Boam nach dieser Methode das Arsen auf folgende Weise: 1—1,5 g feingepulvertes Erz löst man in 20—25 ccm starker Salpetersäure und dampft die Lösung zur Trockne. Den Rückstand nimmt man nach dem Erkalten mit 30 ccm 30 % Natronlauge auf, kocht einige Minuten, setzt etwas Wasser hinzu, filtriert und verdünnt das Filtrat auf 250 ccm. Von dieser Lösung nimmt man 25 ccm, säuert mit 50 % Essigsäure, in der 10 % Natriumazetat gelöst sind, an, erhitzt zum Sieden und titriert mit Uranlösung wie oben. Boam löst 17,1 g reines Uranylazetat in 15 ccm starker Essigsäure und verdünnt mit Wasser zu 2 l. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,00125 g Arsen.

In Pyriten bestimmt man das Arsen durch Abdestillieren als Chlorür und Titrieren mit Jodlösung. 5 g Pyrit übergießt man nach Pufahl in einem geräumigen Rundkolben mit 75 ccm einer Mischung von 3 Volumen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 und

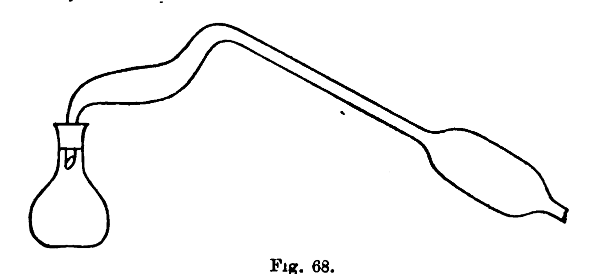


Fig. 68.

1 Volumen rauchender Salzsäure, legt den Kolben in ein kaltes Wasserbad und heizt dieses langsam an. Nachdem das Erz zersetzt ist, erhitzt man über freier Flamme so lange, bis reichlich Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Zu dem Rückstand gibt man 100 ccm rauchende Salzsäure, erwärmt im heißen Wasserbad, bis die Sulfate in Lösung gegangen sind, und gibt 50 g arsenfreies Eisenchlorür dazu. Den Kolben verschließt man mit einem grauen Gummistopfen, durch den ein sogenannter Entenschnabel (Fig. 68) gesteckt ist. Diesen verbindet man mit einer 50 ccm-Vollpipette (besten Paragummi und Glas auf Glas), die einige Millimeter in luftfreies destilliertes Wasser eintaucht, das sich in einem Becherglas befindet. Durch Erhitzen des Kolbens destilliert man die Flüssigkeit bis auf ein geringes Volumen über, bis der Rückstand anfängt zu stoßen. Das Arsen befindet sich vollständig als Chlorür im Becherglas. Diese Lösung versetzt man solange mit festem Ammoniumkarbonat, bis sie nur noch ganz schwach sauer reagiert und gibt dann etwa 4 g doppeltkohlensaures Natrium hinzu. Hat man den Zusatz von Ammoniumkarbonat richtig bemessen, genügen 3—4 g doppeltkohlensaures Natrium. Die so vorbereitete Lösung

versetzt man mit einigen Kubikzentimeter Stärkelösung und titriert mit Jodlösung bis zur Blaufärbung.

Bereitung und Stellen der Jodlösung. 6,5 g Jod werden unter Zusatz von 9 g Jodkalium in wenig Wasser gelöst und die Lösung zu 1 l verdünnt. Zur Titerstellung der Jodlösung wägt man 0,4—0,5 g jodsaures Kalium in ein Becherglas ein und löst unter gelindem Erwärmen in 150 ccm Wasser. Die Lösung verdünnt man nach dem Erkalten in einem Meßkolben zu 500 ccm. Hiervon entnimmt man mit einer Pipette 100 ccm, bringt ungefähr 5 g Jodkalium in Wasser gelöst dazu und gibt unter Umrühren 10 ccm Schwefelsäure (1 : 1) hinein. Das ausgeschiedene Jod titriert man mit Natriumthiosulfatlösung unter Zusatz von Stärke

$$KJO_3 + 5\,KJ + 3\,H_2SO_4 = 6\,J + 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O,$$

d. h. 214 KJO_3 machen 761,1 J frei.

Die Natriumthiosulfatlösung bereitet man durch Auflösen von 25 g reinem Salz in 1 l Wasser. Zur Haltbarmachung der Lösung setzt man 2 g Ammoniumkarbonat hinzu. Aus der Menge der verbrauchten Thiosulfatlösung berechnet man, wieviel Kubikzentimeter dieser Lösung einer bestimmten Menge Jod entsprechen. Darauf nimmt man von der Jodlösung 10 ccm und titriert unter Zusatz von Stärke mit Thiosulfatlösung. Aus dem Verbrauch der Thiosulfatlösung kann man berechnen, wieviel Jod in 1 ccm der Jodlösung enthalten ist und wieviel Arsen 1 ccm der Jodlösung entspricht. Oder man löst 1,32 g reine arsenige Säure unter Zusatz von 4 g Natriumkarbonat in 200 ccm kochendem Wasser. Nach dem Erkalten fügt man 4 g doppeltkohlensaures Natrium hinzu und verdünnt auf 1 l. Von dieser Lösung entnimmt man mit einer Pipette 50 ccm, enthaltend 0,05 g Arsen, fügt Stärkelösung hinzu und titriert mit der Jodlösung bis zur Blaufärbung.

Uran und Vanadin.

Erze. Uranpecherz, U_3O_8 bis zu 80%, Kupfer-Uranphosphate, Kalzium-Uranphosphate, Uranglimmer, Uransande mit 8—18% U_3O_8, Carnotit (wasserhaltiges Kalium-Uran-Vanadat).

Methode von Heinrich Rose. In einem Kolben erwärmt man 1 g der fein gepulverten und bei 100° getrockneten Probe mit 100 ccm Salpetersäure (1,2 spez. Gew.), verdampft die Lösung zur Trockne, wiederholt dies mit 20 ccm Salzsäure, nimmt den Rückstand mit Salzsäure auf, setzt zur Reduktion der Arsensäure 50 ccm gesättigte, wäßrige schweflige Säure zu, kocht ein und leitet in die verdünnte Lösung längere Zeit Schwefelwasserstoff ein. Den Niederschlag filtriert man, übersättigt das Filtrat stark mit einer kaltgesättigten Lösung von Ammoniumkarbonat und

setzt Schwefelammonium hinzu. Zink, Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt werden gefällt, während Uran in Lösung bleibt. Die Sulfide wäscht man zuerst durch Dekantieren mit Schwefelammon und ammoniumkarbonathaltigem Wasser aus, bringt sie dann auf ein Filter und wäscht sie aus. Zum Filtrat, das man 1/4 Stunde lang kocht, setzt man zur Zerstörung des Schwefelammoniums etwas Salzsäure, oxydiert das Uranoxydul durch Salpetersäure und fällt das Uran mit Ammoniak in geringem Überschuß. Den Niederschlag von Uranhydroxyd filtriert man, wäscht ihn mit verdünnter Salmiaklösung aus, trocknet, glüht bei gutem Luftzutritt und wägt das U_8O_8, das 84,82 % Uran enthält.

A. Pateras technische Probe. 1—5 g fein gepulvertes Erz löst man in einem geringen Überschuß von Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) durch längeres Erhitzen auf und übersättigt die Lösung nach dem Verdünnen mit Natriumkarbonat, kocht kurze Zeit, filtriert und wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser aus. Das Filtrat, das alles Uran und nur Spuren fremder Metalle enthält, neutralisiert man mit Salzsäure, vertreibt die Kohlensäure durch Kochen, fällt durch Natronlauge gelbrotes Natriumuranat, filtriert dieses und wäscht es mit wenig heißem Wasser aus. Den Niederschlag bringt man nach dem Trocknen möglichst vom Filter herunter, verascht dieses in einem Platintiegel, bringt das trockene Uranat dazu und glüht stark. Nach dem Erkalten bringt man den Tiegelinhalt auf ein kleines Filter und wäscht das freie Alkali mit heißem Wasser aus, trocknet wieder, glüht und wägt das reine Urangelb ($Na_2U_2O_7$), das 88,54 % U_8O_8 enthält.

Da nach Bornträger bei armen Erzen erhebliche Mengen Kieselsäure in das Natriumuranat gehen, empfiehlt er, den Niederschlag nach dem Glühen in Salzsäure zu lösen, die Kieselsäure zu filtrieren, und im Filtrat das Uran durch Ammoniak zu fällen und nach der Roseschen Methode weiter zu behandeln. Enthalten die Erze reichlich Kupfer, so erhält man ein etwas zu hohes Resultat, weil nach Winkler eine geringe Menge Kupfer in die alkalische Lösung geht.

Uranphosphate (Uranglimmer) und **Uranarsenate** untersucht man nach der Methode von R. Fresenius und E. Hintz. Aus der salzsauren, salpetersauren oder königswasserhaltigen Lösung scheidet man die Kieselsäure ab, versetzt die schwach salzsaure Lösung mit einem Überschuß von Ferrocyankalium und sättigt die Lösung mit Chlornatrium. Den Niederschlag von Uran-, Kupfer- und Eisenferrocyanid wäscht man zuerst durch Dekantieren, dann auf dem Filter mit chlornatriumhaltigem Wasser aus und behandelt ihn darauf, ohne zu erwärmen, mit verdünnter Kalilauge. Nachdem sich die Ferrocyanide umgesetzt und die Oxydhydrate abgesetzt haben, gießt man die Flüssigkeit durch ein Filter, wäscht den Niederschlag durch Dekantieren mit Wasser einmal aus, bringt ihn durch Wasser, dem etwas Chlorammonium und Ammoniak zugesetzt wird, auf das Filter und wäscht damit so lange aus, bis im Filtrat

nach dem Ansäuern Ferrocyankalium nicht mehr nachzuweisen ist. Die Oxydhydrate löst man darauf in Salzsäure. Sollte ein unlöslicher Rückstand von Ferrocyaniden bleiben, so behandelt man denselben nach dem Auswaschen noch einmal, wie oben, mit Kalilauge usw. Die salzsaure Lösung, die frei von Phosphorsäure und Arsensäure ist, dampft man etwas ein, stumpft die freie Säure größtenteils mit Ammoniak ab, setzt zu der klaren Lösung kohlensaures Ammon in geringem Überschuß und filtriert nach einiger Zeit das Eisenhydroxyd, wäscht es mit Wasser, dem etwas kohlensaures Ammon zugesetzt wird, aus, erhitzt das Filtrat zur Austreibung des kohlensauren Ammons, säuert mit Salzsäure an, kocht auf, wobei der anfangs entstehende gelbliche Niederschlag sich wieder löst und fällt in der heißen Lösung das Kupfer durch Schwefelwasserstoff. Das uranfreie Schwefelkupfer filtriert man, dampft das Filtrat etwas ein und fällt das Uran durch Ammoniak. Das Uranhydroxyd filtriert man und führt es durch Glühen im unbedeckten Tiegel in Uranoxydoxydul über. Durch Glühen im Wasserstoffstrom kann man es zur Kontrolle in Uranoxydul überführen und wägen.

Fritchle untersucht uran- und vanadinhaltige Erze (Carnotit) nach folgender Methode: 0,5 g feingepulvertes Erz wird in einem 200 ccm Kolben mit Salpetersäure 1 Stunde lang in der Hitze behandelt, dann 10 ccm Wasser hinzugegeben und die Lösung mit gesättigter Lösung von kohlensauren Natron neutralisiert, dann hiervon 5 ccm zugesetzt und außerdem 20 ccm einer 20 %igen Natronlauge. Nach 1/2 stündigem Kochen läßt man den Niederschlag absetzen. Durch das kohlensaure Natron fallen Uran, Vanadin und Eisen aus, in der Natronlauge löst sich aber das Vanadin wieder auf. Der Niederschlag wird filtriert und mit Natronlauge so lange ausgewaschen, bis das Filtrat mit Ferrocyankalium keine Reaktion auf Vanadin mehr gibt. Die Bestimmung des Vanadins im Filtrat ist umständlich, man bestimmt es daher besser in einer besonderen Probe. Den Niederschlag löst man in 20 ccm verdünnter Salpetersäure (1 : 1), verdünnt mit 40 ccm Wasser und setzt zu der Lösung Ammoniak, bis sich ein Niederschlag bildet. Dann gibt man 40 ccm einer frisch bereiteten gesättigten Lösung von Ammonium-Karbonat hinzu und erhitzt, aber nicht bis zum Sieden, wodurch Eisen ausfällt und Uran in Lösung bleibt. Erhitzt man zum Sieden, fällt auch Uran mit aus. Darauf filtriert man und wäscht den Niederschlag mit 2 %iger Ammonium-Karbonatlösung so lange aus, bis das Filtrat, mit Salpetersäure angesäuert, mit Wasserstoffsuperoxyd nicht mehr auf Uran reagiert. Zum Filtrat gibt man 20 ccm verdünnte Schwefelsäure, dampft ab, erhitzt bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen, kühlt ab, verdünnt mit 100 ccm Wasser, kocht mit Aluminiumstreifen 1/2 Stunde lang, bis die Lösung grün wird, gießt die Lösung ab und titriert die Uranlösung mit einer auf Eisen gestellten Permanganatlösung. Der Eisentiter, multipliziert mit 2,143, ergibt den Gehalt an Uran in 0,5 g Erz. Das

Eisen löst man in Salzsäure, dampft die Lösung mit Schwefelsäure ab und titriert nach dem Reduzieren ebenfalls mit Permanganat.

Zur Vanadinbestimmung löst man 0,5 g Erz in 10 ccm Salpetersäure, gibt 10 ccm Schwefelsäure hinzu und verdampft bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, reduziert Eisen, Vanadin und Uran mit Aluminium und titriert mit Permanganat, wobei die Farbe von purpurblau über blau, grün, gelb nach rosa wechselt. Die verbrauchten Kubikzentimeter, vermindert um die Zahl der für Uran und Eisen verbrauchten, mit 0,456 multipliziert, ergeben den Gehalt an Vanadin in 0,5 g Substanz. Die Reaktion verläuft nach der folgenden Gleichung:

$$10\ VO \cdot SO_4 + 2\ KMnO_4 + 7\ H_2O = 5\ V_2O_5 + K_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + 7\ H_2SO_4,$$

da 2 $KMnO_4$ 5 V_2O_5 entsprechen, so zeigt 1 Teil $KMnO_4$ 2,886 Teile V_2O_5 an.

Wolfram.

Erze. Wolframit $MnWO_4$, $FeWO_4$ mit 76 % WO_3. Scheelit (Tungstein) $CaWO_4$ mit 80,5 % WO_3.

Beide Erze kommen gewöhnlich als Begleiter des Zinnsteins vor. Um Wolfram neben Zinn nachzuweisen, mengt man das Gemisch mit dem doppelten Gewicht an Zinkstaub und glüht eine Viertelstunde lang im bedeckten Porzellantigel. Den Rückstand erwärmt man mit verdünnter Salzsäure so lange, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr zu bemerken ist. Durch Zusatz von kleinen Mengen von Natriumchlorat oxydiert man das blaue Wolframoxyd zu gelber Wolframsäure, die sich ausscheidet. Nach 24 Stunden filtriert man und wäscht mit verdünnter Salpetersäure aus. Im Filtrat weist man das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff nach.

Methode von Scheele, eignet sich besonders für solche Wolframite, die durch Zinnstein oder Arsenkies verunreinigt sind. 1 bis 2 g sehr feines, bei 100° getrocknetes Erzpulver behandelt man in einer Porzellanschale mit Salzsäure, der man zuletzt etwas Salpetersäure zusetzt, verdampft zur Trockne, erhitzt den Rückstand auf 120° und wiederholt dies einige Male, indem man den Rückstand jedesmal mit Salzsäure aufnimmt. Dann digeriert man mit Salzsäure und Wasser, bringt die durch Kieselsäure verunreinigte Wolframsäure auf ein Filter, wäscht mit heißem Wasser aus, spritzt den Rückstand in ein Becherglas, löst die Wolframsäure in schwach erwärmtem Ammoniak, filtriert durch dasselbe Filter in eine gewogene Platinschale, verdampft zur Trockne, glüht das Ammoniumwolframat stark und wägt die gelbe Wolframsäure, die 79,31 % Wolfram enthält.

Methode von Berzelius. Für Erze, die frei von Arsen und Antimon sind. 1—2 g Erz schmilzt man in einem Platintiegel mit dem 3—4fachen Gewicht Kalium-Natriumkarbonat 1—2 Stunden lang. Die erkaltete Schmelze laugt man mit heißem Wasser aus, neutralisiert die Lösung mit Salpetersäure, vertreibt durch Erwärmen die Kohlensäure und setzt so lange eine kaltgesättigte Lösung von Mercuronitrat hinzu, bis auf erneuten Zusatz kein Niederschlag mehr entsteht; schließlich setzt man einige Tropfen Ammoniak bis zur beginnenden Bräunung des Niederschlages hinzu. Nach dem Absetzen filtriert man den Niederschlag, wäscht ihn mit Wasser aus, dem etwas Mercuronitratlösung zugesetzt ist, trocknet und glüht ihn vorsichtig unter dem Abzuge im offenen Platintiegel. Nach dem Erkalten entfernt man die Kieselsäure durch Erwärmen mit etwas Schwefelsäure und Flußsäure, glüht und wägt die reine Wolframsäure (WO_3).

Methode von Bullnheimer, eignet sich besonders für unreine und arme Erze. Nach Angaben von Bullnheimer verfährt man folgendermaßen: „1—2 g feingepulvertes Erz mischt man im Nickeltiegel mit 4 g Natriumsuperoxyd, steckt ein Stückchen Ätznatron (ca. 3 g) in die Mischung, so daß dasselbe den Tiegelboden berührt und erwärmt zunächst über ganz kleiner Bunsenflamme, bis das Ganze durchweicht ist. (Der Zusatz von Ätznatron bewirkt, daß die Schmelze dünnflüssig wird, wodurch man leichter verhindern kann, daß sich auf dem Tiegelboden Teile festsetzen. Läßt man den letzteren Umstand außer acht, so bekommt der Tiegel sehr bald Risse, während er sonst wohl 20 mal zu gebrauchen ist.) Hierauf erhitzt man mit voller Flamme unter beständigem Umrühren mit einem Nickelspatel, bis die Schmelze dünnflüssig geworden ist, und der Tiegelboden zu glühen beginnt. Wolframit schließt sich so mit Leichtigkeit vollständig auf, während Zinnstein zum Teil unverändert zurückbleibt. Nach dem Erstarren der Schmelze bringt man den Tiegel samt Inhalt noch heiß in ein mit Wasser versehenes Becherglas und spült nach erfolgter Lösung in einen 250 ccm Kolben über. Ist die Lösung durch Manganat grün gefärbt, so versetzt man mit Wasserstoffsuperoxyd bis zur Entfärbung. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke auf, filtriert die Hälfte durch ein trockenes Faltenfilter ab und versetzt mit 20 g Ammoniumnitrat. Hat sich letzteres gelöst, so läßt man ruhig stehen, bis sich Kieselsäure und Zinnsäure abgesetzt haben, und gibt dann erst eine zur Fällung der eventuell vorhandenen Arsen- und Phosphorsäure genügende Menge von Magnesiumnitratlösung in kleinen Portionen unter Umrühren hinzu. Sowohl bei Ammonium- wie auch bei Magnesiumsalz ist das Nitrat anzuwenden, da Chlorid oder Sulfat beim späteren Fällen mit Mercuronitrat störend sind. Nach 6—12stündigem Stehen filtriert man und wäscht den Niederschlag erst mit Ammoniak und dann mit Wasser aus. Es ist durchaus notwendig, Kieselsäure und Zinnsäure vor dem Magnesiumnitrat-Zusatze erst absetzen zu lassen, da sonst

der Niederschlag leicht wolframhaltig ausfällt. Die ammoniakalische Lösung wird nun mit Salpetersäure schwach sauer gemacht und, falls sie sich dabei stark erwärmte, nach dem Abkühlen mit 20—30 ccm Mercuronitratlösung (200 g Mercuronitrat, 20 ccm konz. Salpetersäure und wenig Wasser schwach erwärmen, dann nach erfolgter Lösung auf 1 Liter verdünnen und über Quecksilber aufbewahren) versetzt. Nach einigen Stunden stumpft man mit Ammoniak bis zur schwachsauren Reaktion ab und läßt stehen, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit klar geworden ist. Man sammelt hierauf den Niederschlag auf einem Filter und wäscht denselben mit mercuronitrathaltigem Wasser gründlich aus. Wenn in der angegebenen Weise verfahren wird, so geht der Niederschlag niemals durch das Filter und es bleiben auch die Waschwässer stets klar. Nach dem Trocknen verascht man das Filter, erhitzt unter dem Abzuge über der Bunsenflamme und glüht dann heftig auf dem Gebläse unter Luftzutritt bis zur Gewichtskonstanz. War viel Molybdän vorhanden, was selten der Fall ist, so dauert es ziemlich lange, bis eine vollständige Verflüchtigung desselben eingetreten ist. Etwas rascher kommt man zum Ziel, wenn man nach dem erstmaligen starken Glühen mit Chlorammonium vermischt und dann, erst bei aufgelegtem Deckel und schließlich im offenen Tiegel, wiederum heftig glüht."

Chrom.

Erze. Chromeisenstein, $Cr_2O_3 \cdot FeO$ mit 30—65 % Cr_2O_3.

Für die Wertbestimmung des Erzes sind zahlreiche Methoden vorgeschlagen worden, die sich alle darauf gründen, die in Säuren unlöslichen Erze durch Aufschließen zu zerlegen, Auslaugen der Schmelze mit Wasser und Titration der in der Lösung enthaltenen Chromsäure.

Spüller und Kalman mengen 0,5 g äußerst fein gepulvertes Erz mit 5—6 g Ätznatron in einem Nickel- oder Kupferschälchen, geben 3—4 g Natriumsuperoxyd hinzu und erhitzen ganz allmählich, bis die Masse erst nach 15 Minuten völlig fließt. Dann wird das Erhitzen noch 1 Stunde lang fortgesetzt und die erkaltete Schmelze mit Wasser ausgelaugt.

Nach einer anderen Vorschrift[1]) soll man 0,5 g Einwage mit dem 6fachen Gewicht Kalium-Natriumkarbonat 10 Minuten lang im Platintiegel erhitzen, erkalten lassen und nach dem Zufügen der 6fachen Gewichtsmenge an Borax kurze Zeit über einem guten Brenner erhitzen und dann $^3/_4$ Stunde lang ein Gebläse anwenden. In den meisten Fällen ist in dieser Zeit der Aufschluß beendet. Sollte dies nicht der Fall sein, so genügt ein nochmaliger Zusatz von Natrium-Kaliumkarbonat.

---

[1]) Chem. Ztg. 1900, S. 383.

Duparc und Leuba[1]) verwerfen die Aufschließung mit Natriumsuperoxyd, weil dabei Tiegel aus Silber, Platin oder Kupfer stark angegriffen werden. Auch die Anwendung von Kaliumbisulfat ist nicht zu empfehlen, weil der Aufschluß nie quantitativ verläuft.

J. Rothe[2]) schmilzt 0,5 g des sehr fein gepulverten Erzes mit dem 4fachen Gewicht einer Mischung von gleichen Teilen Salpeter und vorher entwässertem Natriumhydroxyd im Platintiegel, erhitzt nicht über dunkle Rotglut und erreicht vollständige Zersetzung des Erzes. Nach den im Eisenprobierlaboratorium der Berliner Bergakademie gemachten Erfahrungen eignet sich zum Aufschließen am besten Natriumsuperoxyd, ein Verfahren, das zuerst von Hempel eingeführt worden ist[3].

In einem dickwandigen Porzellantiegel von etwa 20—25 ccm Inhalt mengt man je nach dem Chromgehalt des Erzes 1 g Substanz mit 8 g Natriumsuperoxyd, oder 0,2 g Erz mit 4 g Natriumsuperoxyd, erhitzt 10 Minuten lang zum Schmelzen, wobei man unnötige Überhitzung vermeidet. Der Porzellantiegel wird hierbei allerdings stark angegriffen, hält aber gewöhnlich mehrere Schmelzungen aus. Nickeltiegel halten oftmals nicht länger und haben den Nachteil, daß sie erheblich teurer sind, und daß stets Nickel gelöst wird, das das weitere Arbeiten erschwert. Nach dem Erkalten der Schmelze tut man den Tiegel in ein Becherglas, gießt ungefähr 200 ccm heißes Wasser dazu und erhitzt kurze Zeit bis nahe zum Sieden, um das überschüssige Natriumsuperoxyd zu zersetzen. Darauf setzt man 20—25 ccm Schwefelsäure (1 : 1) hinzu, läßt die Flüssigkeit erkalten, nimmt den Tiegel heraus und spritzt die daran haftende Flüssigkeit sorgfältig ab. Die Zersetzung des überschüssigen Natriumsuperoxyds durch Kochen vor dem Zusatz der Schwefelsäure ist unbedingt nötig, weil sich sonst leicht Wasserstoffsuperoxyd bilden kann, das beim Zusatz der Schwefelsäure die Chromsäure unter Sauerstoffabgabe zu Chromoxyd reduziert. Statt der durch Chromsäure gelb gefärbten Flüssigkeit erhält man dann eine durch Überchromsäure blau gefärbte Lösung, die schnell grün wird. Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung

$$2\ H_2CrO_4 + H_2O_2 + 3\ H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 6\ H_2O + 4\ O.$$

Die Flüssigkeit darf nur etwas ungefärbte Kieselsäure enthalten; sollte ein schwarzer Rückstand bleiben, so gießt man die Flüssigkeit ab, wäscht den Rückstand durch Dekantieren mit Wasser, bringt ihn auf ein kleines Filter, verascht das Filter im Platintiegel und schmilzt den Rückstand nochmals im Porzellantiegel mit Natriumsuperoxyd, behandelt die Schmelze wie vorher und vereinigt die Lösung mit der Hauptmenge. Zu der kalten Lösung gibt man eine genau gewogene Menge Mohrsches Salz

---

[1]) Chem. Ztg. 1904, S. 518.
[2]) Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 5. Aufl., Bd. 2, S. 346.
[3]) Ztschr. anorg. Chem., 1893, S. 193.

($FeSO_4 \cdot [NH_4]_2 \cdot SO_4 + 6\ H_2O$), das man vorher in einem Becherglase in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst hat. Für chromarme Erze verwendet man 1,5—2 g, für chromreiche 3—3,5 g Mohrsches Salz. Durch das Mohrsche Salz wird die Chromsäure zu Chromoxyd reduziert

$$6\ FeSO_4 + 2\ H_2CrO_4 + 6\ H_2SO_4 = 3\ Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + 8\ H_2O.$$

Die überschüssig zugesetzte Menge titriert man mit Kaliumpermanganat zurück, bis die grüne Farbe der Lösung in eine deutlich rotviolette übergeht, die einige Sekunden bestehen bleibt. Da das Mohrsche Salz $^1/_7$ seines Gewichts an Eisen enthält, so kann man berechnen, wieviel Kubikzentimeter Kaliumpermanganatlösung man für die zugesetzte Menge Mohrsches Salz gebrauchen würde, wenn kein Chrom in der Lösung vorhanden wäre. Ist dagegen Chrom vorhanden, gebraucht man weniger, da nach obiger Gleichung ein Teil verbraucht wird, um die Chromsäure zu reduzieren. Der Unterschied in der Anzahl der Kubikzentimeter entspricht derjenigen Eisenmenge, die durch die Chromsäure zu Oxyd oxydiert wurde. Da nach obiger Gleichung 2 Äquivalente Chrom 6 Äquivalente Eisen entsprechen oder 1 Äquivalent Cr = 3 Äquivalente Fe, so muß man den Eisenwert der Kubikzentimeter Kaliumpermanganatlösung mit 0,3103 multiplizieren, um den Titer für Chrom zu erhalten. Die hierzu benutzte Kaliumpermanganatlösung stellt man her durch Auflösen von 5 g reinem $KMnO_4$ in 1 Liter Wasser. Ehe man den Titer dieser Lösung stellt, tut man gut, sie einige Tage stehen zu lassen, damit die selbst im destillierten Wasser enthaltene organische Substanz oxydiert wird. Eine auf diese Weise bereitete Lösung hält sich, vor Tageslicht und Staub geschützt, monatelang unverändert. Zur Titerstellung löst man 0,7 g Mohrsches Salz (= 0,1 g Fe) in 75 ccm Wasser unter Zusatz von 50 ccm Schwefelsäure (1 : 1) und läßt aus einer Bürette so lange Kaliumpermanganatlösung zufließen, bis die Flüssigkeit schwach rosa gefärbt ist.

Gewichtsanalytische Methoden werden in Hüttenlaboratorien nicht angewendet.

Mangan.

Erze. Pyrolusit, MnO_2 mit 63,2 % Mn. Braunit Mn_2O_3 mit 69,6 % Mn. Hausmannit Mn_3O_4 mit 72,1 % Mn. Manganit $H_2Mn_2O_4$ mit 62,5 % Mn. Psilomelan mit 20—60 % MnO_2.

Der Wert eines Manganerzes (Braunstein) für technische Zwecke (Darstellung von Chlor) wird beurteilt:

Nach der Menge des disponiblen Sauerstoffs, d. h. derjenigen Menge, die über den Oxydulsauerstoff MnO hinausgeht und deshalb mit Salzsäure Chlor entwickelt. 1 Teil disponibler Sauerstoff = 5,438 Teile MnO_2. Ausgedrückt in Gewichtsprozenten von Mangandioxyd.

Nach der Feuchtigkeit.

Nach dem Gehalt an Kohlensäure.

Nach der Säuremenge, die für die Gewinnung einer bestimmten Menge Chlor nötig ist.

Bestimmung des disponiblen Sauerstoffs.

Die Bunsensche Methode, obwohl in Fabriks- und Handelslaboratorien nur wenig angewendet, ist aus dem Grunde die beste, weil sie am meisten der technischen Verwendung des Braunsteins entspricht. Das durch Kochen mit Salzsäure frei werdende Chlor leitet man in eine Lösung von Jodkalium und titriert das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat.

Zur Zersetzung des Braunsteins bedient man sich des nebenstehend abgebildeten Apparates (Fig. 69). Derselbe besteht aus dem Kolben *a* von ungefähr 50 ccm Inhalt, der durch einen Glasschliff *s* mit einem Rohr verbunden werden kann, das am Ende eine etwas nach oben gebogene Öffnung und bei *b* eine zur Kugel aufgeblasene Erweiterung besitzt; Rohr und Kolben werden durch Federn zusammengehalten; der Retorte *r*, die ungefähr 200 ccm Inhalt hat und mit zwei kugelförmigen Erweiterungen versehen ist, von denen jede ungefähr 50 ccm Inhalt besitzt. Die senkrecht gehaltene Retorte *r* füllt man mit Wasser, in dem man 5 g Jodkalium, das frei von jodsaurem Kalium sein muß, gelöst hat, so weit, daß ihr Bauch gerade bis zum Anfang des Halses gefüllt ist, bringt sie dann in die in der

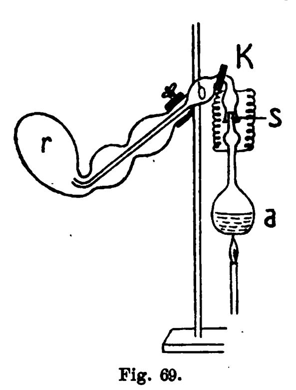


Fig. 69.

Figur angegebenen Lage, wobei keine Luftblasen in den Bauch treten dürfen, da die Luft zur Jodabscheidung beitragen würde. Dann bringt man in die Retorte das Rohr so, daß dessen nach oben gebogenes Ende bis in den Bauch reicht, und die kugelförmige Erweiterung mit dem Retortenhals abschließt. In den vollkommen trockenen Kolben wägt man 0,08—0,1 g fein gepulverten Braunstein ein und gibt nach Finkeners Vorschlag einige Körner Bromkalium hinzu. Die auf Zusatz von Salzsäure hieraus freiwerdende Bromwasserstoffsäure wird durch den Braunstein viel leichter zersetzt als die Salzsäure. Die an Stelle des Chlors äquivalente freiwerdende Menge Brom ist auf die ausgeschiedene Jodmenge ohne Einfluß. In den Kolben bringt man dann ungefähr 25 ccm rauchende Salzsäure, verbindet ihn rasch mit dem Schliff des Rohres, sichert die Verbindung durch einen Federverschluß und erhitzt schnell mit nicht zu kleiner Flamme, so lange, bis der Braunstein vollständig zersetzt ist und sich in der Retorte ein eigentümliches knatterndes Geräusch bemerkbar macht. Man setzt das Sieden noch ungefähr ½ Minute lang fort und zieht mit der linken Hand das Rohr, an dem sich bei *K* ein Korkring befindet,

langsam aus der Retorte heraus, indem man mit der rechten Hand den Brenner stets unter dem Kolben läßt. Dieser Handgriff erfordert einige Geschicklichkeit, weil leicht ein Zurücksteigen der Flüssigkeit in den Kolben erfolgt. Das Rohr wird in einem geräumigen Becherglas abgespritzt. In der Retorte soll das Jod vollständig gelöst sein. Ist dies nicht der Fall, so bewirkt man die Lösung durch vorsichtiges Umschwenken der Retorte, wobei kein Gas heraustreten darf. Hat eine Erwärmung der Flüssigkeit stattgefunden, so kühlt man ab, gießt die Lösung in das Becherglas, spült einigemal mit Wasser nach und titriert das Jod mit Natriumthiosulfat, bis die Lösung hell weingelb geworden ist. Dann setzt man einige Kubikzentimeter Stärkelösung hinzu und titriert weiter bis zum Verschwinden der Blaufärbung.

$$MnO_2 + 4\ HCl = MnCl_2 + 2\ Cl + 2\ H_2O,$$

d. h. $1\ MnO_2$ entspricht 2 Cl,

$$KJ + Cl = KCl + J,$$

d. h. 1 Cl entspricht 1 J,

oder 2 J entsprechen $1\ MnO_2$.

Wenn 1 ccm Thiosulfatlösung a g · Jod entspricht, so verhält sich

$$253{,}6\ J : 87\ MnO_2 = a : x,$$

$$x = a \cdot \frac{87}{253{,}6} = a \cdot 0{,}34306.$$

Jedes bei der Titration verbrauchte Kubikzentimeter Thiosulfatlösung, wenn 1 ccm a g Jod entspricht, zeigt an $a \cdot 0{,}34306$ g MnO_2 und $a \cdot \frac{16}{253{,}6} = a \cdot 0{,}06309$ g disponiblen Sauerstoff.

Die Methode von Levol und Poggiale beruht auf der Umsetzung des Mangandioxyds mit Ferrosulfat bei Gegenwart von Schwefelsäure nach der Gleichung

$$MnO_2 + 2\ FeSO_4 + 3\ H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + 3\ H_2O,$$

d. h. 2 Eisen entsprechen $1\ MnO_2$.

Wendet man eine überschüssige Menge von Ferrosalz an und titriert die nicht oxydierte Menge des Eisens mit Kaliumpermanganat, so läßt sich aus dem Verbrauch des letzteren der Gehalt an MnO_2 berechnen. Diese Methode gestattet eine größere Einwage und gibt bei bequemer Ausführung sehr genaue und übereinstimmende Resultate. Sie wird in Fabrikslaboratorien am häufigsten angewendet. Die Ausführung geschieht nach Lunge[1]) auf folgende Weise: Man wägt 1,0875 g des fein gepulverten und längere Zeit bei 100° getrockneten Braunsteins ab, bringt ihn in einen mit Bunsenschem Kautschukventil versehenen Auflösungskolben (Fig. 70), setzt hierzu 75 ccm von einer Lösung von 100 g reinem Eisenvitriol und 100 ccm konzentrierter reiner Schwefelsäure in 1 Liter Wasser, deren Titer mit derselben Pipette gegenüber einer Halbnormal-Chamäleonlösung an demselben Tage genau

[1]) Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden.

ermittelt worden ist, verschließt den Kolben mit einem Ventilkorke und erhitzt so lange, bis der Braunstein sich bis auf einen nicht mehr dunkel gefärbten Rückstand zersetzt hat. Während des Erkaltens muß das Ventil gut schließen, was man am Zusammenklappen des Kautschukröhrchens sieht. Nach völligem Erkalten verdünnt man mit 200 ccm Wasser und titriert mit Chamäleon, bis beim Umschwenken die schwache Rosafarbe nicht mehr augenblicklich verschwindet, sondern wenigstens $^1/_2$ Minute stehen bleibt (spätere Entfernung wird nicht beachtet). Die jetzt gebrauchte Menge wird von der den 75 ccm Eisenlösung entsprechenden abgezogen; von dem Reste entspricht jedes Kubikzentimeter 0,02175 g oder 2 % MnO_2.

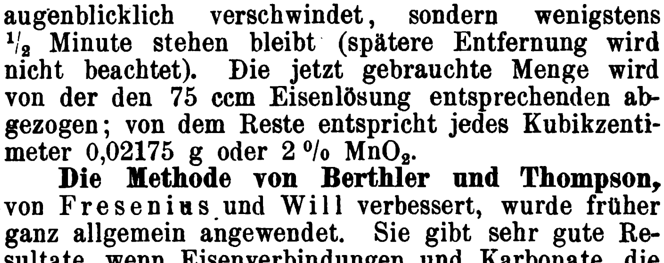


Fig. 70.

Die Methode von Berthier und Thompson, von Fresenius und Will verbessert, wurde früher ganz allgemein angewendet. Sie gibt sehr gute Resultate, wenn Eisenverbindungen und Karbonate, die auf Oxalsäure zersetzend wirken, nicht zugegen sind.

Bringt man Oxalsäure in schwefelsaurer Lösung mit Mangandioxyd zusammen, so wird die Oxalsäure zu Kohlensäure oxydiert und das Mangandioxyd in Manganosulfat verwandelt. Nach der Gleichung

$$MnO_2 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2\ H_2O + 2\ CO_2$$

ergibt sich, daß 1 MnO_2 1 $H_2C_2O_4$ verbraucht, oder 87 Gew.-Teile MnO_2 verbrauchen 90 Gew.-Teile Oxalsäure, d. h. 1 Gew.-Teil Oxalsäure entspricht 0,9667 Gew.-Teilen Braunstein.

Zur Untersuchung wägt man 0,5 g Braunstein in einen Erlenmeyerkolben ein und erhitzt die Probe mit 10—12 ccm einer Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalt mit 25—30 ccm verdünnter Schwefelsäure zum Sieden, bis der Rückstand hell gefärbt ist. Darauf läßt man auf ungefähr 70° abkühlen und titriert die nicht oxydierte Oxalsäure mit Permanganat zurück.

Entspricht 1 ccm Kaliumpermanganatlösung a g Oxalsäure, und wurden zum Zurücktitrieren b ccm gebraucht, betrug die Einwage c g Braunstein, die mit d g Oxalsäure behandelt wurde, so enthält die Probe

$$\frac{d - (b \cdot a)}{c} \cdot 96{,}67\ \%\ MnO_2.$$

Die gasvolumetrische Bestimmung des Mangandioxyds durch Wasserstoffsuperoxyd nach Lunge[1]) gibt sehr brauchbare Resultate und zeichnet sich durch ungemein schnelle Ausführbarkeit aus. Die hierbei benutzte Reaktion ist folgende:

$$MnO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2\ H_2O + O_2.$$

„Es wird also bei Anwendung von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd genau die doppelte Menge von Sauerstoff entwickelt

---

[1]) Berl. Ber. 1885, S. 1872; Ztschr. angew. Chem. 1890, 8. Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden.

als dem disponiblen (aktiven) Sauerstoff des Braunsteins entspricht. Jedes Kubikzentimeter des entwickelten Sauerstoffs, auf 0° und 760 mm reduziert, entspricht 0,003897 MnO_2. Will man die Rechnung ersparen, so wägt man bei kleinen „Nitrometern" 0,1948 g Braunstein ab, wo dann jedes Kubikzentimeter des Gases = 2 % MnO_2; bei größeren Instrumenten wägt man 0,3897 g ab, dann ist jedes Kubikzentimeter Gas = 1 % MnO_2. Die Operation wird im Gasvolumeter (Fig. 71) ausgeführt, bei dem die Reduktion auf mechanischem Wege ausgeführt und jede Rechnung erspart wird. Für diese Probe muß der Braunstein äußerst fein gepulvert sein, damit er sich vollständig zersetzt. Die abgewogene Menge wird in den äußeren Raum des Anhängefläschchens geschüttet, ohne daß etwas in das am Boden angeschmolzene innere Gefäß gelangen darf; dazu kommen einige Kubikzentimeter verdünnte Schwefelsäure, um die Karbonate zu zersetzen. Dann gießt man in das innere Gefäß eine zur Zersetzung mehr als hinreichende Menge Wasserstoffsuperoxyd[1]), setzt den am Nitrometerhahn hängenden Kautschukstopfen dicht auf und gleicht den dadurch im Fläschchen entstandenen Druck durch Lüften des Hahnes wieder aus, so daß das Quecksilber wieder auf den Nullpunkt kommt. Beim Aufsetzen des Stopfens und beim späteren Schütteln hält man das Fläschchen immer nur am Halse, um Erwärmung durch die Hand zu verhüten; noch sicherer geschieht dies, wenn man das Fläschchen vor und nach der Operation in einem mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllten Gefäße einige Minuten stehen läßt. Nach der Einstellung des Quecksilbers auf 0° neigt man das Fläschchen, so daß das Wasserstoffsuperoxyd aus dem inneren Rohr auf den Braunstein fließt, und schüttelt, aber nur zwei Minuten lang, weil sonst aus dem Wasserstoffsuperoxyd durch die unlöslichen Körper des Braunsteins spontan Sauer-

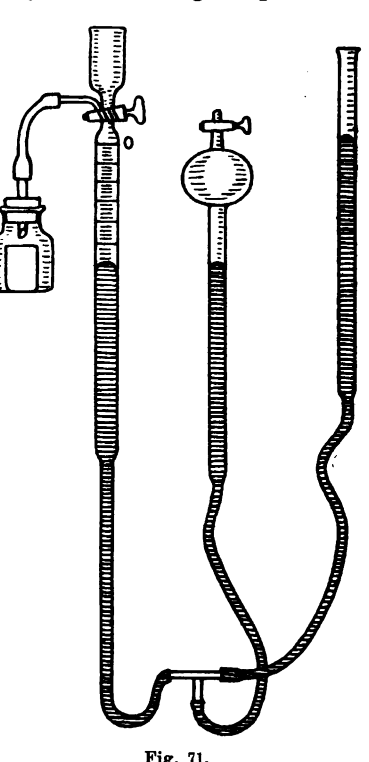


Fig. 71.

[1]) Da nach der Gleichung 87 Gew.-Teile MnO_2 34 Gew.-Teile H_2O_2 zur Zersetzung erfordern, gebrauchen also 0,19 g Braunstein 0,074 g H_2O_2, oder 3,7 ccm einer 2% Lösung von H_2O_2. Wie oben angegeben, verwendet man aber einen geringen Überschuß.

stoff entwickelt werden kann. Längeres Warten oder Schütteln nützt doch nichts; wenn infolge zu unvollkommenen Pulverns der Braunstein nicht gleich vollständig zersetzt wird, was sich durch schwarze Stellen in dem sonst hellfarbigen Silikatrückstande zeigt, so hilft dem auch langes Schütteln nicht ab, während dadurch spontane Sauerstoffentwicklung befördert wird. Man muß also nur ganz kurze Zeit schütteln und sofort nach Ausgleich der Temperatur die Quecksilberniveaus einstellen und ablesen. Das Gas kann in diesem Falle als ein mit Feuchtigkeit gesättigtes betrachtet werden, muß also mit einem „feuchten Reduktionsrohre reduziert werden".

Feuchtigkeit. Obgleich nach Fresenius das hygroskopische Wasser erst bei 120° entweicht, ist es doch im Großhandel allgemein üblich, den Braunstein bei 100° im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz (etwa 4 Stunden lang) zu trocknen. Hierzu benutzt man am besten zwei gut aufeinander geschliffene Uhrgläser, die durch eine federnde Klemme zusammengehalten werden. Die Probe muß äußerst fein gepulvert sein.

Die Bestimmung der Kohlensäure, von der im guten Braunstein nicht mehr als 1 % vorkommen soll, geschieht entweder gewichtsanalytisch durch Behandeln der Probe mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure und Auffangen des Gases nach dem Trocknen im Kaliapparat, oder gasvolumetrisch.

Bestimmung der zur Zersetzung erforderlichen Salzsäuremenge. Man löst in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben 1 g Braunstein in 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,12) anfangs in der Kälte, dann unter Erwärmen und setzt zur erkalteten Lösung soviel Normalnatronlauge, bis die rotbraunen Flocken von Eisenoxydhydrat nach dem Umschütteln nicht mehr verschwinden. Die hierzu nötige Menge wird auf die zum Lösen des Braunsteins gebrauchte Menge Salzsäure berechnet, und die auf diese Weise ermittelte Menge überschüssiger Salzsäure von den zum Lösen verwendeten 10 ccm abgezogen.

Die Manganbestimmung in Manganerzen erfolgt am besten nach der Volhard-Wolffschen Methode. Man löst von armen Manganerzen 1 g, von reicheren 0,5 g in 20—25 ccm Salzsäure (1,19 spez. Gew.), nötigenfalls unter Zusatz einiger Tropfen Flußsäure. Nach erfolgter Lösung überzeugt man sich durch Prüfen mit Ferricyankalium, ob das Eisen vollständig als Oxyd in der Lösung ist. Ist dies nicht der Fall, gibt man zu der kalten Lösung Kaliumchlorat, erhitzt damit zum Sieden und entfernt nach erfolgter Oxydation das überschüssige Chlor durch Kochen. Die Lösung spült man in einen 500 ccm Meßkolben, verdünnt mit Wasser bis zur Marke und schüttelt gut um. Von dieser Lösung entnimmt man 100 ccm, bringt sie in einen Erlenmeyerkolben von ungefähr 1 l Inhalt, gibt 300—400 ccm Wasser dazu, erhitzt auf ungefähr 60° und gibt nach und nach so viel in Wasser aufgeschlämmtes

Zinkoxyd[1]) hinzu, bis das Eisen sich als Hydroxyd abscheidet, die überstehende Flüssigkeit klar und farblos ist, und am Boden des Kolbens ein geringer Überschuß von Zinkoxyd nach öfterem Umschwenken zurückbleibt. Ist die Flüssigkeit über dem Niederschlage milchig getrübt, ist also zuviel Zinkoxyd verwendet worden, so gibt man unter Umschwenken einige Tropfen Salzsäure hinzu, bis die Flüssigkeit klar wird. Am Boden des Kolbens muß jedoch ein geringer Überschuß von Zinkoxyd bleiben.

Bei sehr eisenarmen Manganerzen tut man gut, der Lösung einige Kubikzentimeter Eisenchloridlösung zuzusetzen, ehe man das Zinkoxyd zugibt. Nunmehr erhitzt man die Flüssigkeit, ohne vorher zu filtrieren, zum gelinden Sieden und setzt aus einer Bürette Kaliumpermanganatlösung hinzu, schwenkt den Kolben einige Zeit gut um, läßt einige Sekunden sieden, legt dann den Kolben schräg und beobachtet, ob nach dem Absetzen des Niederschlages die klare Flüssigkeit rot gefärbt ist. Ist dies noch nicht der Fall, erhitzt man wieder zum Sieden und verfährt wie eben angegeben, bis die Flüssigkeit deutlich, aber nicht stark rosa gefärbt ist. Bei dieser Titration ist es ratsam eine Vorprobe zu machen, bei der man gleich 2 ccm zusetzt und so weiter verfährt, um schnell annähernd den Verbrauch an Kaliumpermanganatlösung festzustellen. Zu einem zweiten Teil der Lösung setzt man gleich die erforderliche Mindestmenge der Kaliumpermanganatlösung hinzu und titriert dann weiter.

Die erforderliche Kaliumpermanganatlösung bereitet man sich durch Auflösen von 5 g reinem Salz in 1 l Wasser. Hebt man diese Lösung in gut verschlossener Flasche vor Licht und Staub geschützt auf, so hält sie sich monatelang unverändert. Da selbst das destillierte Wasser organische Substanzen enthält, die reduzierend auf Kaliumpermanganat wirken, so ist es vorteilhaft, erst nach einigen Tagen den Titer zu stellen. Man stellt zuerst den Titer auf Eisen und rechnet auf Mangan um. Zu diesem Zweck löst man 3,5 g Mohrsches Salz ($FeSO_4, [NH_4]_2SO_4 + 6\ H_2O$)[2]), das $^1/_7$ seines Gewichts an Eisen enthält in 50—75 ccm Wasser, das mit Schwefelsäure reichlich angesäuert ist, unter Erwärmen auf, bringt die abgekühlte Lösung in einen 250 ccm Meßkolben und verdünnt mit Wasser bis zur Marke. Von dieser Lösung

---

[1]) Das käufliche Zinkoxyd enthält oftmals Beimengungen, die Kaliumpermanganatlösung entfärben. Man versäume daher niemals das Zinkoxyd daraufhin zu prüfen. L. L. de Koninck empfiehlt hierfür folgendes Verfahren (Rev. universelle des mines, 1904, 4, Sér. 6). Man verreibe in einen Porzellanmörser 2—3 g Zinkoxyd sorgfältig mit 20—30 ccm Wasser, in dem man 0,5—1 g reinen Eisenalaun gelöst hat. Darauf gibt man nach und nach unter Umrühren verdünnte (6fach normale) Schwefelsäure bis zur vollständigen Auflösung hinzu, wobei jedoch ein großer Überschuſs zu vermeiden ist. Darauf gibt man einige Tropfen Kaliumpermanganatlösung hinzu, die eine deutliche Rosafärbung bewirken sollen. Enthält das Zinkoxyd metallisches Zink, so würde dieses das Eisenoxydsalz reduzieren und einen Verbrauch von Kaliumpermanganatlösung bewirken.

[2]) Das Mohrsche Salz wird von einigen chemischen Fabriken (z B. C. A. F. Kahlbaum, Berlin, S.O., Schlesische Straſse 35) in vorzüglicher Reinheit geliefert. Manche Chemiker behaupten, daſs dieses Salz nach einiger Zeit durch Oxydation des Eisens seine Zusammensetzung ändert. Hebt man das trockene Salz in gut verschlossener Flasche auf, so hält es sich jahrelang unverändert.

entnimmt man 50 ccm, bringt sie in ein Becherglas, setzt 10 ccm Schwefelsäure (1 : 1) hinzu, verdünnt mit 50 ccm Wasser und setzt aus einer Bürette so lange Kaliumpermanganatlösung unter Umrühren hinzu, bis die Flüssigkeit licht rosa gefärbt ist. Aus dem Verbrauch berechnet man den Titer für Eisen. Um den Mangantiter der Kaliumpermanganatlösung zu erhalten, multipliziert man den Eisentiter mit 0,2946.

Der chemische Vorgang bei diesem Verfahren ist folgender:

$$3\ MnCl_2 + 2\ KMnO_4 + 2\ ZnO = 5\ MnO_2 + 2\ KCl + 2\ ZnCl_2.$$

Schwefel.

Erze. Gediegener Schwefel (Schwefelerden), Schwefelkies, FeS_2 mit 53,33 S und 46,67 Fe, Magnetkies, $5\ FeS \cdot Fe_2S_3$ mit 39,5 S, Kupferkies, $CuFeS_2$ mit 34,89 S.

Destillationsproben zur Ermittelung des aus einem Erze ausbringbaren Schwefelgehaltes.

Schwefelerden. Erhitzen von 0,5—1 kg Erz in einer dichten Tonretorte mit angesetztem Porzellanrohre an derem Halse über einer Feuerung zur starken Rotglut, wobei sich der Schwefeldampf in dem eben in Wasser tauchenden Porzellanrohre absetzt; Abnehmen des Rohres, Sammeln, Trocknen und Wägen des Schwefels.

Gerlach leitet überhitzten Wasserdampf in eine das Erz enthaltende Glasretorte, aus deren Halse der übergehende Schwefel in eine Wasser enthaltende Schale tropft.

Schwefelkies. Erhitzen von 2—5 g, wohl zur Verhütung des Sinterns mit dem gleichen Volum Quarz oder Kohlenpulver gemengt, in einer 30—40 cm langen und 13—15 mm weiten einseitig geschlossenen Glasröhre, welche mit dem offenen Ende in eine andere einseitig geschlossene Röhre gesteckt ist, in einem organischen Verbrennungsofen oder über einer anderen Wärmequelle, Abschneiden des Röhrenendes mit dem sublimierten Schwefel, Wägen desselben, Vertreiben des Schwefels durch Wärme und Wiederwägen. Reiner Schwefelkies gibt im großen höchstens 23 % Schwefel ($7\ FeS_2 = 6\ FeS \cdot FeS_2 + 6\ S$), Kupferkies höchstens 9 % ($Cu_2S + Fe_2S_3 = Cu_2S + 2\ FeS + S$).

Schwefelproben zur Ermittelung des Schwefelgehaltes einer Substanz. Solche Proben können angestellt werden zur Ermittelung der Ergiebigkeit eines Erzes an schwefliger Säure für die Schwefelsäurefabrikation, oder an Schwefel für die Lechbildung, zur Kontrolle der Röstung usw., und werden dieselben seltener auf trockenem Wege (Lechprobe) als auf nassem ausgeführt.

Trockene Probe (Rohstein- oder Lechprobe). Bezweckt die Ermittelung der Menge von Schwefelmetallen, namentlich von Schwefeleisen, in einem Erze nach Abscheidung der beigemengten oxydischen und erdigen usw. Bestandteile durch Solvierungsmittel, indem der Eisengehalt der erfolgenden Leche beim Hüttenprozesse

die zur Schlackenbildung erforderliche Eisenmenge liefern oder zur Ansammlung von Gold und Silber dienen soll.

Einfüllen eines Gemenges von 5 g Erz mit 0,5 g Kolophonium in eine Bleitute (Fig. 52, S. 37, nicht in einen Bleischerben [Fig. 49, S. 36] wegen leichter Oxydation des Schwefeleisens), darauf 10—15 g Borax, 5—10 g metallfreies Glas, zu oberst eine Kochsalzdecke und ein Stückchen Kohle, Schmelzen in Gelbrotglut im Windofen oder Muffelofen resp. nach dem Durchschlagen der Flamme oder dem Abflammen 30—45 Minuten, vorsichtiges Entschlacken des spröden, rasch anlaufenden und zerfallenden Königs aus Schwefeleisen von der gut geflossenen Schlacke, Wägen und Zerschlagen desselben zur Erkennung anwesender fremder Schwefelmetalle am Bruchansehen (bei nur Schwefelkies feinkörnig und speißgelb, bei Kupferkies messinggelb, bei Schwefelblei weißgrau und blättrig, bei Zinkblende strahlig oder blättrig, halbmetallisch glänzend und schwarzgrau, bei Antimon- und Arsenmetallen feinkörnig und weißgrau).

Ungarn: Bei leichtflüssigen Erzen 5 g beschickt mit Lechfluß (2 kalzinierter Borax und 1 eisenfreies Glas), indem das Gemenge von Erz und 11,5 g Fluß zu unterst in die Tute getan, darauf 23 g Fluß und zu oberst 8—10 g Kochsalz kommen und Schmelzen im Muffelofen; bei strengflüssigen Erzen Schmelzen von 1,25 g Erz mit Lechfluß und 3,2 g reinem leichtflüssigen Kiesschlieg, dessen Lechgehalt in Abzug gebracht wird, oder mit 0,25—3,5 g Kupfer als Ansammlungsmittel; Ausgleichsdifferenz 0,25 g für jeden Halt. — Přibram: Mengen von 5 g Erz mit $^2/_3$ Fluß aus 10 g Borax, 2 g Glas nebst 0,4 g Kohlenstaub, Darüberstreuen des noch vorhandenen Drittels, dann Kochsalzdecke und ein Stückchen Kohle (bei gerösteten Erzen wohl auch 0,05 g, bei rohen bis 0,2 g Kupferzusatz), allmähliches Erhitzen der geschlossenen und lutierten Tuten im Steinkohlenwindofen (S. 31) bis zur mäßigen Rotglut, dann 30—35 Minuten langes Schmelzen bei heller Rotglut. — Beschickung von Lech mechanisch einschließenden Schlacken: 30 g mit 20 g Borax und 50 g Glas, darauf Kochsalzdecke und Kohlenstückchen und $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde Schmelzen bei Gelbrotglut.

Nasse Proben.

Das Aufschließen der Substanzen geschieht auf trockenem oder nassem Wege meist behufs Bildung entweder von als Baryumsulfat zu bestimmender Schwefelsäure oder von Schwefelwasserstoff, dessen Schwefelgehalt entweder als Metallsulfid von bekannter Zusammensetzung oder als Baryumsulfat ermittelt wird. Muck und Blum ziehen das trockene Aufschließen dem nassen bei organischen Substanzen, welche neben unorganischer Schwefelverbindung organischen Schwefel enthalten, vor, während Lunge dem nassen Wege, als weniger kompliziert, den Vorzug gibt. Fischer bestimmt den flüchtigen Schwefel durch Verbrennen von 0,8—1 g Brennmaterial im Sauerstoffstrome, Einleiten der Gase

in Wasserstoffsuperoxyd und Titrieren der Schwefelsäure mit Kali; der nicht flüchtige Schwefel wird in der Asche bestimmt; Eschkas Verfahren führt in solchem Falle zu Irrtümern.

Die Schwefelbestimmung kann auf gewichtsanalytischem, maßanalytischem und kolorimetrischem Wege geschehen.

Gewichtsanalytische Proben.

Aufschließen auf trockenem Wege.

Glühen oder Schmelzen mit Alkali- oder Alkalierdsalzen.

Schwefelkiese und Kiesabbrände. Nach Fresenius und Allen: Schmelzen von 1 g Kies mit 10 g eines Gemisches von 5 Soda und 3 Salpeter, Abkühlen, Lösen in heißem Wasser, Ansäuern mit Salzsäure, Eindampfen zur Trockne, Aufnehmen mit Salzsäure und Wasser, Filtrieren, Zusatz von Chlorbaryumlösung, starkes Sieden, Absetzenlassen des Niederschlages, Dekantieren, Filtrieren, Glühen und Wägen von $BaSO_4$.

Nach Böckmann: Erhitzen von 0,5 g Schwefelkies oder 2 g Kiesabbränden mit 25 g einer Mischung von 6 Natriumkarbonat und 1 Kaliumchlorat über dem Gebläse, Auslaugen mit Wasser usw. — Nach Clark: Erhitzen von 1—1,5 g Kies mit dem vierfachen Gewicht eines zusammengeriebenen Gemenges von Ätzkali und geglühter Magnesia im Platintiegel $^3/_4$ Stunden in Rotglut, Auslaugen, Fällen vorhandenen Bleies mit Kohlensäure, Aufkochen, Filtrieren usw. Bei Anwesenheit von Bleiglanz, Schwerspat oder Gips erfolgt nach Lunge ein zu hoher Schwefelgehalt. Da das Baryumsulfat leicht eisenhaltig ist, so kann vor der Fällung der Schwefelsäure das Eisen durch Ammoniak niederschlagen, wobei das Präzipitat aber schwefelsäurehaltig sein kann. — Minor glüht das Baryumsulfat nebst Filter im Sauerstoff.

Brennmaterialien. Nach Eschka: Erhitzen von 1 g Steinkohle mit 1,5 g eines Gemisches von 2 Teilen Magnesia und 1 Teil wasserfreier Soda über dem Bunsenbrenner in einem Platin- oder Porzellantiegel so stark, daß der untere Teil des Tiegels rotglühend erscheint, mehrmaliges Umrühren der Masse bis zum völligen Verbrennen der Kohle (etwa nach 1 Stunde über dem Brenner oder in 20—30 Minuten im Muffelofen), Befeuchten des nach dem Erkalten des Tiegels in ein Becherglas entleerten Tiegelinhaltes mit einigen Kubikzentimetern Bromwasser, Entfernung des Rückstandes im Tiegel mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure und Hinzutun zur Hauptmenge, Zersetzung derselben durch Salzsäure, Wegkochen des Broms, Eindampfen zur Trockne, Aufnehmen mit Salzsäure und Wasser, Abfiltrieren eines Rückstandes und Bestimmung des Schwefels in bekannter Weise als Baryumsulfat.

Nach Hundeshagen: Mengen von 1 Teil Kohle mit $^3/_4$ eines Gemisches aus 2 Teilen Magnesia und 1 Teil kalzinierter Pottasche in einem geräumigen Tiegel, der Rest des Gemisches als Decke, Erhitzen $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde, Behandeln des Glührückstandes mit Bromwasser und Salzsäure, Eindampfen zur Trockne, Aufnehmen mit Salzsäure und Wasser und Fällen des Filtrates mit

Chlorbaryum. Auch kann man ein Gemisch von 2 Magnesia, 1/2 Pottasche und 1/2 Soda anwenden. Bei diesem Verfahren ist jede Schwefelverflüchtigung ausgeschlossen. — Nach Lodin: Schmelzen von 1 g Kohle mit 10 g reiner Pottasche und Salpeter. — Nach Muck: Glühen von 0,5—1 g Kohle mit der 1 1/2 fachen Menge eines Gemisches von 1 Soda und 2 Teilen gebrannter Magnesia in einem schief liegenden Tiegel bis zur völligen Einäscherung, Übergießen der erkalteten Masse mit heißem Wasser, Zusatz von Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung, Auskochen, Verjagen des Broms aus dem angesäuerten Filtrat usw. — Nach Blum: Schmelzen von 1 g Kohle mit 28 g eines Gemisches aus 16 Chlornatrium, 8 Salpeter und 4 Soda.

Erhitzen im Sauerstoffstrome. Welch erhitzt 5 g Pyrit in einer Verbrennungsröhre im Sauerstoffstrome, leitet die gebildete schweflige Säure in 30 ccm einer Bromsalzsäurelösung und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum. — Hempel verbrennt Kohlen in einer geschlossenen Glasflasche in einer Sauerstoffatmosphäre mittelst des elektrischen Stromes, fügt Wasser, dann Salzsäure und Brom hinzu und fällt mit Chlorbaryum.

Jannasch verbrennt Kiese, Blende usw. im Sauerstoff oder in einem salpetrigsaure Dämpfe enthaltenden Luftstrome und leitet die schweflige Säure in Bromwasser oder Wasserstoffsuperoxyd, Drown in Kaliumpermanganat und fällt mit Chlorbaryum.

Aufschließen auf nassem Wege.

Nach Lunge eignet sich zum Aufschließen von Schwefelkies folgendes Verfahren: Von der sehr fein im Stahl- oder Achatmörser (nicht Porzellanmörser) gepulverten Probe behandelt man 0,5 g mit ungefähr 10 ccm einer Mischung von 3 Vol. Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) und 1 Vol. rauchender Salzsäure (beide Säuren müssen frei von Schwefelsäure sein) unter gelegentlicher Erwärmung und Vermeidung alles Spritzens. Sollte, was sehr selten geschieht, Schwefel sich abscheiden, so oxydiert man ihn durch Zusatz von wenig chlorsaurem Kali. Die Lösung dampft man zur Trockne, nimmt den Rückstand mit 5 ccm Salzsäure auf, wobei keine salpetrige Säure mehr entstehen darf und dampft wiederum zur Trockne. Darauf setzt man 1 ccm konzentrierte Salzsäure und 100 ccm heißes Wasser hinzu, filtriert und wäscht das Filter mit heißem Wasser aus. Den im Rückstand in Form von Baryumsulfat, Kalziumsulfat und Bleisulfat enthaltenen Schwefel vernachlässigt man, da er für die Schwefelsäurefabrikation nutzlos ist. Zu dem Filtrat setzt man Ammoniak in geringem Überschuß und erwärmt die Flüssigkeit, die stark nach Ammoniak riechen muß, 10—15 Minuten lang auf 60—70°. Den Niederschlag filtriert man und wäscht ihn mit heißem Wasser aus, bis 1 ccm der vom Filter ablaufenden Flüssigkeit bei Zusatz von Chlorbaryum nach einigen Minuten nicht mehr getrübt wird. Filtrat und Waschwasser sollen nicht über 300 ccm betragen. Das Filtrat säuert man mit Salzsäure schwach an, erhitzt zum Sieden und gibt siedend heiße Chlorbaryumlösung hinzu.

Von einer 10 % Chlorbaryumlösung genügen 20 ccm. Nach einer halben Stunde filtriert man, ohne den Niederschlag anfangs auf das Filter zu bringen. Auf den Niederschlag im Becherglase gießt man 100 ccm kochendes Wasser, rührt um, läßt einige Minuten absetzen und gießt die überstehende Flüssigkeit auf das Filter. Dies wiederholt man 3—4 mal, bis die Flüssigkeit nicht mehr auf Salzsäure reagiert. Dann bringt man den Niederschlag auf das Filter, verascht das nasse Filter in einem Platintiegel, glüht und wägt. $BaSO_4 \cdot 0,1373 = S$.

Maßanalytische Proben.

Baryumsulfatprobe. Zusammenreiben von 0,5 g rohem oder 1 g geröstetem Erz mit 4—6 g reinem Salpeter oder mit 3 g Natriumkarbonat und ebensoviel Salpeter, Erhitzen des noch mit Salpeter bedeckten Gemenges in einem in einen Ansiedescherben gestellten Eisenblechschälchen von 55 mm Weite und 25 mm Tiefe allmählich in der rotglühenden Muffel; nach 5—8 Minuten ruhigen Flusses Aufweichen der Masse im herausgenommenen erkalteten Schälchen mit heißem Wasser, Filtrieren in ein kleines Becherglas, Auswaschen des Rückstandes mit möglichst wenig Wasser, allmählicher Zusatz eines Überschusses von Salzsäure, Erhitzen auf dem Sandbade zum Austreiben der salpetrigen Säure, Zutröpfeln von titrierter Chlorbaryumlösung aus einer in 1/4 ccm geteilten Bürette so lange zur möglichst konzentrierten heißen Lösung, bis keine weiße Trübung nach jedesmaligem Umrühren und Absetzen mehr entsteht. 1 ccm Normalflüssigkeit mit 0,152 g Chlorbaryum fällt 0,050 g Schwefelsäure, entsprechend 0,020 g Schwefel oder 5 % Schwefelsäure und 2 % Schwefel aus. Die Probe erfordert einige Übung zur Erkennung des Reaktionsendes, für welches auch Indikatoren, z. B. von Wildenstein Kaliumchromat, vorgeschlagen oder das Abfiltrieren einiger Tropfen und Zusatz von Chlorbaryum. Bei geringem Schwefelgehalt ist die gewichtsanalytische Baryumsulfatprobe genauer.

Nach Wildenstein: Versetzung der auf 45—55 ccm verdünnten schwefelsäurehaltigen Lösung mit einem geringen Überschusse von titrierter Chlorbaryumlösung, Kochen während 1/2 bis 1 Minute nach vorherigem Zufügen von kohlensäurefreiem Ammoniak in geringem Überschusse, dann Hinzutröpfeln von titrierter Lösung von neutralem Kaliumchromat so lange immer nur in Quantitäten von 1/2 ccm behufs Fällung der überschüssigen Baryterde, bis die Flüssigkeit nach dem Umschwenken und Klären eine deutlich gelbe Färbung zeigt; hierauf wieder Zurücktitrieren mit einigen Tropfen Chlorbaryum bis zum Farbloswerden der Flüssigkeit, wobei man dem Niederschlage jedesmal zum Absetzen Zeit läßt oder einige Tropfen abfiltriert. Normallösungen: 1 ccm Chlorbaryum = 0,015 g Schwefelsäure und 1 ccm Chromlösung = 0,01 g Schwefelsäure. Probe auf 1/5 % Schwefel genau. — Precht wendet Kaliumchromat und Stolle Eisenoxydulsalz zum Titrieren an.

Zu Kiesabbränden bestimmt Böckmann den Schwefel, indem er 1,5—2 g der sehr fein gepulverten Probe in einer großen Platinschale mit 25 g eines Gemisches, bestehend aus 6 Teilen kohlensaurem Natron und 1 Teil chlorsaurem Kali, mit Hilfe eines Achatpistills mengt und über dem Gebläse schmilzt. Die noch warme Schmelze übergießt er mit Wasser, kocht und spült die Lösung mit Rückstand in einen 250 ccm Meßkolben. Nach dem Erkalten füllt er zur Marke auf, filtriert durch ein Faltenfilter und bestimmt in 200 ccm des Filtrats nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbaryum.

Eine Schnellmethode hat Watson[1]) angegeben, die aber in der ursprünglichen Form kaum brauchbar ist und deshalb von Lunge[2]) abgeändert wurde. In einem Nickeltiegel von 20—30 ccm Inhalt mengt man 3,20 g fein gepulverten Abbrand mit genau 2 g Natriumbikarbonat von bekanntem alkalimetrischen Wirkungswert und erhitzt den Tiegel 10 Minuten lang mit einer Gasflamme, deren Spitze den Boden gerade berührt. Rührt nach dieser Zeit die Masse mit einem erwärmten Glasstab um, bedeckt den Tiegel und erhitzt ihn 15 Minuten lang stark, aber nicht bis zum Schmelzen des Inhalts. Nach dem Erkalten bringt man den Inhalt in eine Porzellanschale, spült mit Wasser aus und kocht 10 Minuten lang unter Zusatz von konzentrierter Kochsalzlösung. Dieser Zusatz bezweckt das Eisenoxyd, das sonst leicht durchs Filter geht, zurückzuhalten. Darauf filtriert man und wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion aus. Ins abgekühlte Filtrat gibt man Methylorange und titriert mit Normalsalzsäure (1 ccm Normalsalzsäure = 0,053 g Na_2CO_3 = 0,016 S). Diese Methode gibt bis auf 0,2 % genaue Resultate, ist aber bei hohem Zinkgehalt der Probe nicht anwendbar. Das verwendete Kochsalz muß neutral reagieren und frei von Chlorkalium und Chlormagnesium sein.

Sättigungsprobe. Glühen (nicht Schmelzen) von 3,2 g Kiesabbränden mit 2 g Natriumbikarbonat im bedeckten Nickeltiegel 10—15 Minuten, Auskochen mit Wasser, nötigenfalls Zusatz von mit Methylorange und Salzsäure genau neutralisierter Kochsalzlösung behufs klaren Filtrierens durch ein mit Kochsalz angefeuchtetes Filter, Auswaschen mit verdünnter Kochsalzlösung und Zurücktitrieren mit $\frac{N}{5}$ Salzsäure bei möglichst schwacher Färbung durch den Indikator. — Fischer verbrennt Brennmaterial in Sauerstoff, leitet die Verbrennungsgase in Wasserstoffsuperoxyd und titriert die Schwefelsäure mit $^1/_{10}$ Kali. Der nichtflüchtige Schwefel wird in der Asche bestimmt.

Jodprobe. Behandlung von durch Salzsäure zersetzbaren Schwefelmetallen (z. B. Fe, Zn, Mn, Sb usw.) mit solcher in einem

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, 305.
[2]) Zeitschr. angew. Chem. 1892, 447.

mit Retorte verbundenen Kölbchen, Einleiten des entwickelten Schwefelwasserstoffs in eine titrierte Lösung von Jod in Jodkalium ($H_2S + J_2 = 2 JH + S$) und Titrieren des nicht veränderten Jodes mit Natriumhyposulfit.

Untersuchung der Röstgase. Die Untersuchung erstreckte sich früher ausschließlich auf die Bestimmung des Schwefeldioxyds. Das in den Gasen stets vorkommende Schwefeltrioxyd (bis zu 10 % des Schwefelgehaltes der Gase) wurde nicht bestimmt, obwohl dieses Gas für die Darstellung von Schwefelsäure nützlich und für die Verwendung der Röstgase zur Darstellung von Sulfitlauge für die Zellulosefabrikation schädlich ist. Lunge[1]) hat deshalb vorgeschlagen, die Gesamtsäure in den Röstgasen zu bestimmen, und verwendet statt der bisher üblichen Jodlösung eine mit Phenolphthalein versetzte Natronlauge, durch die er die Gase bis zur Entfärbung leitet. Man erhält auf diese Weise den Gehalt der Röstgase an $SO_2 + SO_3$. Den von Reich[2]) angegebenen Apparat hat Lunge vereinfacht. In eine etwa 200 ccm fassende Flasche gibt man 100 ccm Wasser, fügt 10 ccm einer $\frac{N}{10}$ Natronlauge und drei Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu. In die Flasche hinein ragen zwei Glasrohre, von denen das eine, mit der Austrittsöffnung der Gase verbunden, bis beinahe auf den Boden der Flasche reicht, während das andere kurz unter dem doppelt durchbohrten Gummistopfen endigt. Das erste Rohr wird auch vielfach unten geschlossen und seitlich mit vielen Austrittsöffnungen versehen verwendet. Das zweite Rohr ist mit einer 1 Literflasche verbunden, aus der durch ein bis nahezu auf den Boden reichendes Glasrohr das Wasser in einen Meßzylinder fließen kann, in dem die Menge des ausfließenden Wassers gemessen werden kann. Man saugt, indem man aus der zweiten Flasche Wasser ausfließen läßt, die Gase durch die Natronlauge in langsamem Strom etwa ½ Minute lang und schüttelt darauf einige Zeit gut um und fährt so weiter fort, bis die Rosafärbung gerade verschwunden ist. Der Gehalt an Gesamtsäure wird meistens als SO_2 berechnet. 1 ccm $\frac{N}{10}$ Natronlauge = 0,032 g SO_2.

Bestimmung des Schwefeldioxyds nach Reich. Hierzu benutzt man den eben beschriebenen Lungeschen Apparat, indem man in die erste Flasche etwa 50 ccm destilliertes Wasser gibt, dem man 10 ccm Zehntelnormaljodlösung (= 0,127 g Jod) und einige Tropfen Stärkelösung zufügt. Zweckmäßig gibt man auch noch etwas Natriumbikarbonatlösung zu, das die Absorptionsfähigkeit der Jodlösung erhöht. Durch diese Lösung saugt man

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1890, 563.
[2]) Lunge, Sodaindustrie, 2. Aufl., I, 296; Winkler, Industriegase II, 350.



in langsamem Strom die Röstgase so lange hindurch, bis die Jodlösung entfärbt ist. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung

$$2\,J + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,HJ + H_2SO_4.$$

Die angewendeten 10 ccm Zehntelnormaljodlösung entsprechen 0,032 g SO_2. Diese Gewichtsmenge SO_2 entspricht bei 0° und 760 mm 11,14 ccm SO_2. Man muß daher diese 11,14 ccm der Wassermenge im Meßzylinder zurechnen, um zu ermitteln, wieviel Kubikzentimeter Röstgas abgesaugt worden sind.

Altenburg
Piererische Hofbuchdruckerei
Stephan Geibel & Co.



